

L10 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN  
 AN 1993-277623 [35] WPINDEX  
 DNN N1993-213591 DNC C1993-123543  
 TI Weldable black-coloured sheet steel having ornamental appearance -  
 comprises chromate coating and thermosetting resin layer contg. black  
 colouring complex.  
 DC A82 M14 P42  
 PA (HODO) HODOGAYA CHEM IND CO LTD; (NIKN) NKK CORP  
 CYC 1  
 —PI JP 05192638 A 19930803 (199335)\* 40p B05D007-14 <--  
 JP 3229893 B2 20011119 (200176) 39p B05D007-14  
 ADT JP 05192638 A JP 1992-28996 19920120; JP 3229893 B2 JP 1992-28996 19920120  
 FDT JP 3229893 B2 Previous Publ. JP 05192638  
 PRAI JP 1992-28996 19920120  
 IC ICM B05D007-14  
 ICS B05D003-10; B05D005-06; B05D007-24; C23C022-24  
 AB JP 05192638 A UPAB: 19931119  
 Steel comprises a chromate coating at a coverage of 1-200 mg/m2 (as cr),  
 and further thereon a thermosetting resin layer at a thickness of 0.3-3.0  
 microns contg. 1-200 pts. wt. of a predetermined black colour imparting  
 agent selected from complexing cpds.  
 USE - Excellent black-coloured appearance and is yet weldable. For  
 home electric appliances, business machines, copiers, motor cars, building  
 materials etc.  
 Dwg.0/1  
 FS CPI GMPI  
 FA AB  
 MC CPI: A08-E01; A12-B04; M14-D03

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-192638

(43)公開日 平成5年(1993)8月3日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D	7/14	A	8720-4D	
	3/10	M	8720-4D	
	5/06	G	8720-4D	
	7/24	3 0 1 R	8720-4D	
		3 0 3 E	8720-4D	

審査請求 未請求 請求項の数7(全 40 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-28996	(71)出願人	000004123 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(22)出願日	平成4年(1992)1月20日	(71)出願人	000005315 保土谷化学工業株式会社 東京都港区虎ノ門1丁目4番2号
		(72)発明者	吉見 直人 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
		(72)発明者	山下 正明 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
		(74)代理人	弁理士 苔米地 正敏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 意匠性に優れた溶接可能な黒色鋼板

(57)【要約】

【目的】 溶接可能な膜厚の範囲内で優れた黒色外観が得られとともに、用途に応じて任意の色調に調整が可能で、しかも優れた色調外観性を有し、また、人が触った場合でも指紋が目立ちにくく、さらに、耐食性、密着性、加工性にも優れた黒色鋼板を提供することにある。

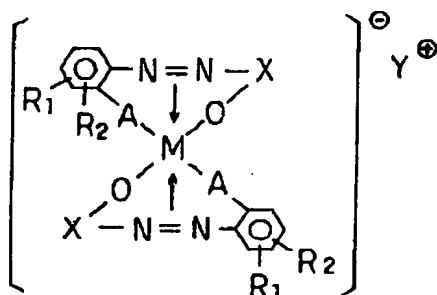
【構成】 亜鉛または亜鉛系合金めっきの表面に所定のクロム付着量のクロメート皮膜を有し、このクロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂に対して、黒色付与剤として特定の錯化合物を特定の配合量で配合し、さらに必要に応じて固形潤滑剤、粒子状防錆顔料を配合した所定の膜厚の黒色皮膜を有する溶接可能な黒色鋼板である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の表面にクロム付着量（金属クロム換算） $1 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂 100 重量部に対して、黒色付与剤として下記の一般構造式（1）で表される錯化合物の 2 種以上、または下記一般構造式

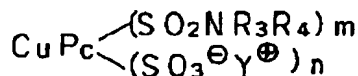
（1）で表される錯化合物の 1 種若しくは 2 種以上と下記一般構造式（2）で表される錯化合物の 1 種若しくは 2 種以上を、合計量で  $1 \sim 200$  重量部配合してなる膜厚  $0.3 \sim 3.0 \mu\text{m}$  の黒色皮膜を有する意匠性に優れた溶接可能な黒色鋼板。

## 【化 1】



..... (1)

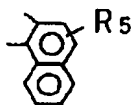
## 【化 2】



..... (2)

〔一般式（1）中、A は  $-\text{O}-$  または  $-\text{COO}-$  を表し、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はそれぞれ独立して H、Cl、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3$  を表し、X は、

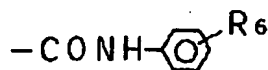
## 【化 3】



..... (3)

{ (3) 式中  $\text{R}_5$  は H、

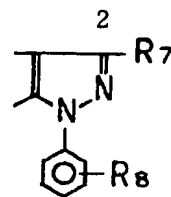
## 【化 4】



( $\text{R}_6$  は H、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{OCH}_3$ 、Cl を表す。) を表す。アゾ基はナフタリン環の 1 位に結合している。}

または、

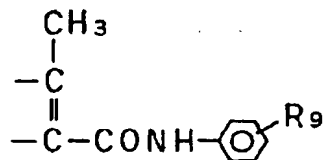
## 【化 5】



..... (4)

((4) 式中  $\text{R}_7$  は H、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$  を表し、 $\text{R}_8$  は H、Cl、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3$  を表す。アゾ基はピラゾール環の 4 位に結合している。) または、

## 【化 6】



..... (5)

((5) 式中  $\text{R}_9$  は H、Cl、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$  を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、

M は Cr、Co、Fe 原子を表し、

## 【化 7】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般式（2）中、CuPc は銅フタロシアニン残基を表し、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  はそれぞれ独立して H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  のアルキル基、置換アルキル基を表し、

## 【化 8】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。m は 0 ~ 3 の整数、n は 1 ~ 4 の整数を表し、m と n の合計は 2、3 または 4 である。]

40

【請求項 2】 亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の表面にクロム付着量（金属クロム換算） $1 \sim 200 \text{ mg/m}^2$  のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂 100 重量部に対して、黒色付与剤として下記の一般構造式（1）で表される錯化合物の 2 種以上、または下記一般構造式

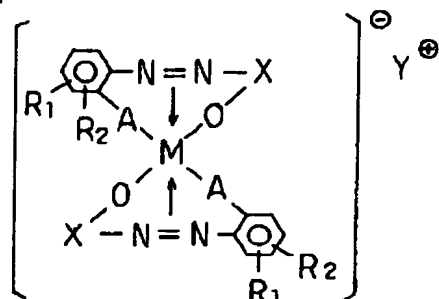
（1）で表される錯化合物の 1 種若しくは 2 種以上と下記一般構造式（2）で表される錯化合物の 1 種若しくは 2 種以上を、合計量で  $1 \sim 200$  重量部、さらに固形潤滑剤を  $1 \sim 100$  重量部配合してなる膜厚  $0.3 \sim 3.0$   $\mu\text{m}$  の黒色皮膜を有する意匠性に優れた溶接可能な黒色鋼板。

50

3

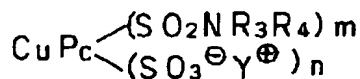
0 μmの黒色皮膜を有する意匠性に優れた溶接可能な黒色鋼板。

【化9】



..... (1)

【化10】

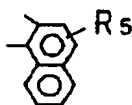


..... (2)

〔一般式(1)中、Aは—O—または—COO—を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ独立してH、Cl、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>を表し、

Xは、

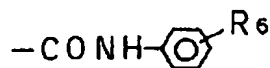
【化11】



..... (3)

{ (3) 式中R<sub>5</sub>はH、

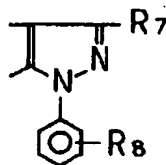
【化12】



(R<sub>6</sub>はH、CH<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、OCH<sub>3</sub>、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

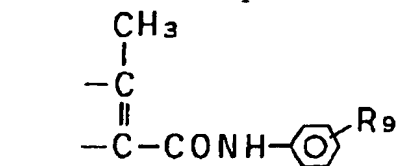
【化13】



..... (4)

((4) 式中R<sub>7</sub>はH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を表し、R<sub>8</sub>はH、Cl、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。)または、

【化14】



..... (5)

((5) 式中R<sub>9</sub>はH、Cl、NO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、

MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化15】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>はそれぞれ独立してH、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化16】

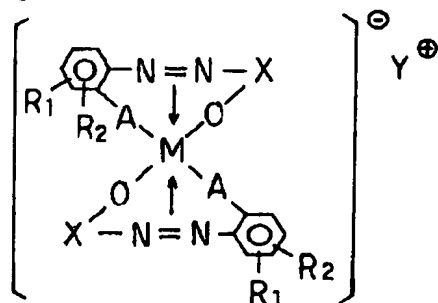


は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

【請求項3】 亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の表面にクロム付着量(金属クロム換算) 1~200 mg/m<sup>2</sup>のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、黒色付与剤として下記の一般構造式(1)で表される錯化合物の2種以上、または下記一般構造式

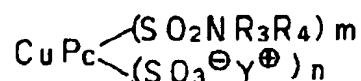
(1) で表される錯化合物の1種若しくは2種以上と下記一般構造式(2)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上を、合計量で1~200重量部、さらに粒子状防錆顔料を1~100重量部配合してなる膜厚0.3~3.0 μmの黒色皮膜を有する意匠性に優れた溶接可能な黒色鋼板。

【化17】



..... (1)

【化18】

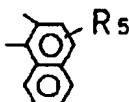


..... (2)

〔一般式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ独立してH、Cl、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>を表し、

Xは、

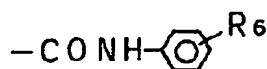
【化19】



..... (3)

{ (3) 式中R<sub>5</sub>はH、

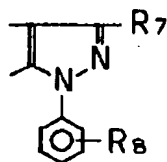
【化20】



(R<sub>6</sub>はH、CH<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、OCH<sub>3</sub>、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

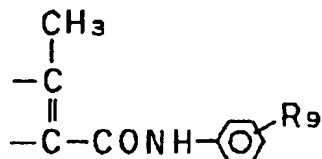
【化21】



..... (4)

( (4) 式中R<sub>7</sub>はH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を表し、R<sub>8</sub>はH、Cl、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。 ) または、

【化22】



..... (5)

( (5) 式中R<sub>9</sub>はH、Cl、NO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。 ) を表し、

MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化23】



(4)

特開平5-192638

6

は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>はそれぞれ独立してH、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化24】



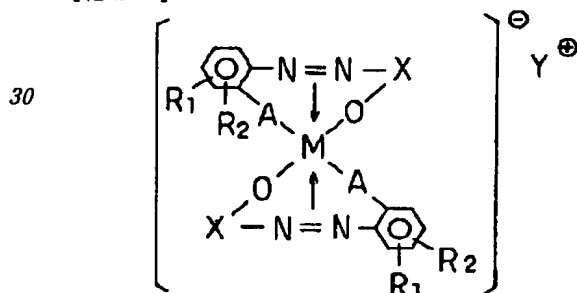
10 は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

【請求項4】 亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の表面にクロム付着量(金属クロム換算)1~200mg/m<sup>2</sup>のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、黒色付与剤として下記の一般構造式(1)で

20 表される錯化合物の2種以上、または下記一般構造式

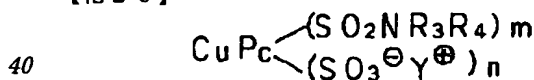
(1)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上と下記一般構造式(2)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上を、合計量で1~200重量部、さらに固形潤滑剤を1~100重量部、粒子状防錆顔料を1~100重量部配合してなる膜厚0.3~3.0μmの黒色皮膜を有する意匠性に優れた溶接可能な黒色鋼板。

【化25】



..... (1)

【化26】

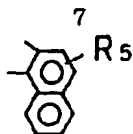


..... (2)

〔一般式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ独立してH、Cl、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>を表し、

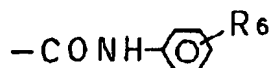
Xは、

【化27】



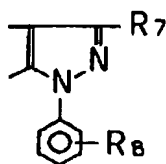
..... (3)

{ (3) 式中  $R_5$  は H、  
【化28】



( $R_6$  は H、 $CH_3$ 、 $NO_2$ 、 $OCH_3$ 、Cl を表す。) を  
表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}  
または、

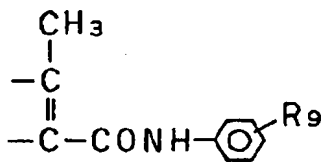
【化29】



..... (4)

((4) 式中  $R_7$  は H、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$  を表し、 $R_8$  は  
H、Cl、 $NO_2$ 、 $SO_2NH_2$ 、 $CH_3$  を表す。アゾ基は  
ピラゾール環の4位に結合している。) または、

【化30】



..... (5)

((5) 式中  $R_9$  は H、Cl、 $NO_2$ 、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$  を  
表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を  
表し、

M は Cr、Co、Fe 原子を表し、

【化31】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、  
脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アン  
モニウムイオンを表す。一般式(2)中、CuPc は銅  
フタロシアニン残基を表し、 $R_3$ 、 $R_4$  はそれぞれ独立し  
て H、 $C_1 \sim C_{12}$  のアルキル基、置換アルキル基を表  
し、

【化32】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、  
脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アン

モニウムイオンを表す。 $m$  は 0 ~ 3 の整数、 $n$  は 1 ~ 4  
の整数を表し、 $m$  と  $n$  の合計は 2、3 または 4 であ  
る。]

【請求項5】 固形潤滑剤として、ポリオレフィンワッ  
クス等の炭化水素系化合物、フッ素樹脂系化合物、脂肪  
酸アミド系化合物、金属石けん類、二硫化モリブデン等  
の金属硫化物、グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ  
素、ポリアルキレングリコールの群の中から選ばれる1  
種または2種以上を含む請求項2または4に記載の意匠

10 性に優れた溶接可能な黒色鋼板。

【請求項6】 粒子状防錆顔料として、難溶性クロム化  
合物、シリカの群の中から選ばれる1種または2種以上  
を含む請求項3、4または5に記載の意匠性に優れた溶  
接可能な黒色鋼板。

【請求項7】 黒色皮膜表面の明度および色相が、ハン  
ターL、a、b 表色系で  $L \leq 25$ 、 $a = -2 \sim 2$ 、 $b =$   
 $-2.5 \sim 2.5$  であることを特徴とする請求項1、  
2、3、4、5 または 6 に記載の意匠性に優れた溶接可  
能な黒色鋼板。

20 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特に家電製品、事務機  
器、複写機等の外板、内板に好適な溶接可能で且つ黒色  
外観の優れた黒色鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 最近、家電製品や事務機器等の分野で、  
亜鉛または亜鉛合金めっき等の鋼板に連続的且つ短時間  
の処理を施すことにより得られる、溶接可能で且つ外観  
の優れた黒色鋼板のニーズが増加している。このため、  
黒色化処理方法、黒色化処理液、あるいはそれによって  
得られる黒色鋼板の開発が種々試みられている。

30

【0003】 従来、鋼板上に黒色皮膜を形成するための  
方法としては、次のようなものがある。

(a) カーボンブラック等の黒色顔料を含む樹脂皮膜を  
スプレーまたはロールコーターなどによって数十  $\mu m$  の  
膜厚に塗装する方法。

(b) 皮膜としてあらかじめ形成されているめっき層自  
体を反応または電解させることによって黒色皮膜を形成  
する方法。

(1) Ag イオンを含むクロメート浴によって黒色ク  
ロメート皮膜を得る方法(特開昭58-193376  
号)。

(2) カーボンブラックを主成分とした黒色樹脂皮膜  
を電析する方法(特開昭56-62996号)。

(3) Zn-Co、Ni または Mo 系合金電気めっき  
をした後、陽極処理する方法(特公昭61-38276  
号)。

(4) Zn-Ni 合金めっき鋼板に硝酸または硝酸根  
を含む浴による浸漬処理、スプレー処理、陽極処理を施  
して、黒色外観を得る方法(特公昭62-30262

号)。

(5) 陰極処理により、黒色めっき皮膜を形成させる方法(例えば特開昭62-263995号)。

(6) ZnまたはZn合金めっき上に置換めっきを施して、より貴な電位を有する金属を析出させる方法(例えば、特開昭62-89879号)。

(c) 耐食性および密着性を目的として、カリ水ガラス水溶液中に有機染料を加えた処理液を亜鉛または亜鉛めっき表面に塗布する方法(特公昭55-30593号)。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの従来技術には以下のような問題点がある。まず、

(a)の方法は一般的な塗装方法であるが、外装用の塗装膜厚は単層で通常10 $\mu$ m以上であるために、溶接が不可能である。また、塗膜中の黒色付与剤はカーボンブラックであり、溶接可能な範囲内の膜厚(0.3~3 $\mu$ m)で塗装をした場合、仮に黒色顔料濃度を塗料としての限界まで増加したとしても黒色度が不十分であり、塗膜のみで十分な黒色皮膜を得るのは困難である。すなわち、従来の黒色付与剤では、溶接可能な範囲内の膜厚(0.3~3 $\mu$ m)で十分な黒色性を得ることは不可能であった。

【0005】また、(b)の各種方法についても、次のような問題がある。このうち、まず(1)の方法は、処理浴中にAgイオンを含むために製造コストが高く、しかも黒色化に必要な処理時間が数十秒と長いため、ストリップの連続処理(5秒以下)には不適である。(2)の方法は、黒色皮膜の加工性が十分でなく、また、カーボンブラックは導電性顔料であるために黒色皮膜が電気伝導性を有し、その結果として耐食性に乏しい。しかも黒色性も不十分である。(3)および(4)の方法は、いずれもあらかじめ形成させためっきの一部を黒色処理の際に溶出させるために、非経済的であるばかりでなく、めっきから溶出した金属イオンが黒色化処理を劣化させ、連続操業において大きな問題となる。また、

(3)の方法はZn-Co, Ni, Mo系合金めっきに限られ、(4)の方法はZn-Ni合金めっきに限られるなど、下地金属の種類が限定されてしまうという難点がある。また、(5)の方法は、黒色皮膜の加工性が十分でないという問題がある。(6)の方法は、黒色皮膜の密着性が十分でなく、また、電位がより貴な金属を、より卑な金属(ZnまたはZn合金)めっきの上に形成させるために、耐食性が低下してしまうという問題がある。

【0006】次に(c)の方法は、優れた黒色性を有する皮膜を目的としたものではなく、また、皮膜の厚さなども特定されていないことから、溶接性付与を目的としたものでもない。さらに、皮膜の基本物質としてカリ水ガラスを用いているため、硬化後の皮膜はプレス加工時

における潤滑性が十分でなく、家電用、事務機器等を目的とする鋼板用としては不向きである。

【0007】また、(a)~(c)のいずれの方法においても、黒色皮膜の色調すなわち、赤みのある黒色や青みのある黒色といった色調を制御することは、一切考慮されていない。特に、近年溶接性を付与した黒色鋼板として、(b)の方法、すなわち反応又は電解によって黒色皮膜を形成する方法が種々提案されているが、この方法では、反応又は電解によって形成される皮膜が、

10 反応ムラによって色調のムラを形成し易い

その皮膜特有の黒色外観をもつために、同じ黒色でも、色調を自由に制御することが不可能である

という問題点があった。このため使用される用途としては、黒色外観の色調をほとんど問わない用途、例えば家電製品の稀にしか目にふれない内部部品などに限定され、非常に用途の狭い製品であった。

【0008】本発明は、上記のような多くの問題点を解決するためになされたもので、その第一の目的は、カーボンブラック等の黒色顔料を黒色付与剤とする従来の黒色塗膜(上記(a)の方法による塗膜)では不可能であった溶接性を付与するために、溶接可能な膜厚の範囲内で、優れた黒色外観が得られる黒色鋼板を提供することにある。このような上記(a)の方法の問題点を解決することによって、従来の反応または電解による方法(上記(b)の方法)のような、金属イオン溶出による処理浴劣化やめっき損失という問題や、黒色化のために下地めっきが限定されるという問題は全く生じない。また、既存のストリップ連続塗布、焼付設備を用いることにより、短時間での連続処理が可能となる。また、本発明の第二の目的は、用途に応じて任意の色調に調整が可能で、しかも優れた色調外観性を有する黒色鋼板を提供することにある。すなわち、黒色皮膜を任意の色調、特に家電用事務機器、OA機器といった各用途に応じた特定の色調に制御することにより、従来、高価な黒色塗装鋼板に限られていた上記機器類の外板用途にも適用できる黒色鋼板を提供しようとするものである。また、本発明の第三の目的は、溶接可能で且つ黒色外観に優れるだけでなく、人が触った場合でも指紋が目立ちにくく、さらに、耐食性、密着性、加工性にも優れた黒色鋼板を提供することにある。

#### 【0009】

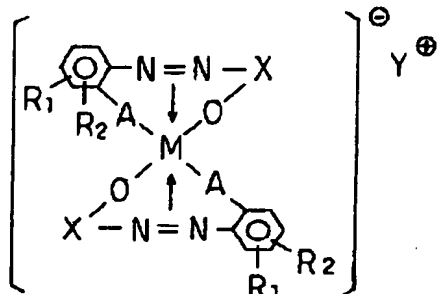
【課題を解決するための手段】このような目的を達成するため、本発明は以下のような構成を有する。

〔1〕亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の表面にクロム付着量(金属クロム換算)1~200mg/m<sup>2</sup>のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、黒色付与剤として下記の一般構造式(1)で表される錯化合物の2種以上、または下記一般構造式(1)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上と下記一般構

11

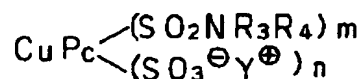
造式(2)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上を、合計量で1~200重量部配合してなる膜厚0.3~3.0 $\mu$ mの黑色皮膜を有する意匠性に優れた溶接可能な黑色鋼板。

【化33】



..... (1)

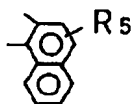
【化34】



..... (2)

[一般式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ独立してH、Cl、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>を表し、Xは、

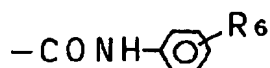
【化35】



..... (3)

【(3)式中R<sub>5</sub>はH、

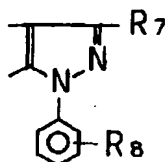
【化36】



(R<sub>6</sub>はH、CH<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、OCH<sub>3</sub>、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

【化37】

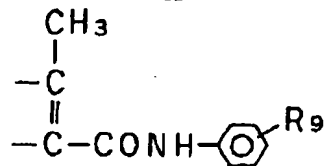


..... (4)

( (4) 式中R<sub>7</sub>はH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を表し、R<sub>8</sub>はH、Cl、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。 ) または、

【化38】

12



..... (5)

( (5) 式中R<sub>9</sub>はH、Cl、NO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。 ) を

10 表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化39】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>はそれぞれ独立してH、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>のアルキル基、置換アルキル基を表し、

20 【化40】

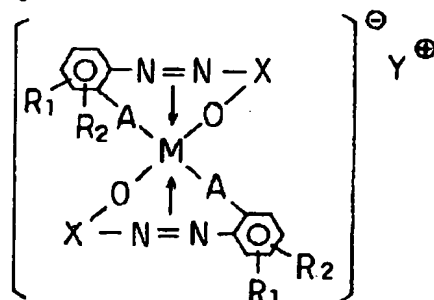


は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

【0010】〔2〕 亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の表面にクロム付着量(金属クロム換算)1~200mg/m<sup>2</sup>のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、黑色付与剤として下記の一般構造式

(1)で表される錯化合物の2種以上、または下記一般構造式(1)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上と下記一般構造式(2)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上を、合計量で1~200重量部、さらに固形潤滑剤を1~100重量部配合してなる膜厚0.3~3.0 $\mu$ mの黑色皮膜を有する意匠性に優れた溶接可能な黑色鋼板。

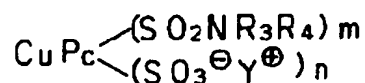
40 【化41】



50 ..... (1)



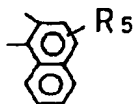
【化42】



..... (2)

〔一般式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ はそれぞれ独立してH、Cl、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3$ を表し、Xは、

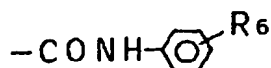
【化43】



..... (3)

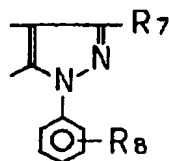
{ (3) 式中 $\text{R}_5$ はH、

【化44】



( $\text{R}_6$ はH、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{OCH}_3$ 、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

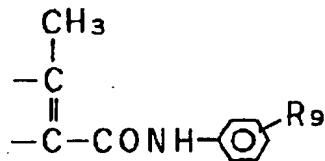
【化45】



..... (4)

( (4) 式中 $\text{R}_7$ はH、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ を表し、 $\text{R}_8$ はH、Cl、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3$ を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。) または、

【化46】



..... (5)

( (5) 式中 $\text{R}_9$ はH、Cl、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化47】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般式(2)中、CuPcは銅

(8)

特開平5-192638

14

フタロシアニン残基を表し、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ はそれぞれ独立してH、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化48】



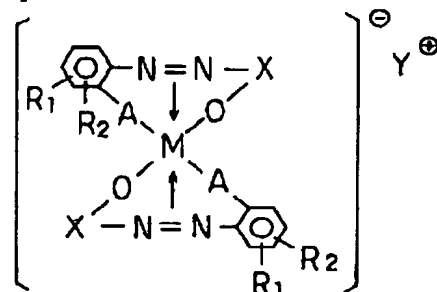
は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。 $m$ は0~3の整数、 $n$ は1~4の整数を表し、 $m$ と $n$ の合計は2、3または4である。]

【0011】〔3〕 亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の表面にクロム付着量(金属クロム換算)1~200mg/ $\text{m}^2$ のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、黒色付与剤として下記の一般構造式

(1)で表される錯化合物の2種以上、または下記一般構造式(1)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上と下記一般構造式(2)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上を、合計量で1~200重量部、さらに粒子状防錆顔料を1~100重量部配合してなる膜厚0.3~3.0 $\mu\text{m}$ の黒色皮膜を有する溶接可能な黒色鋼板。

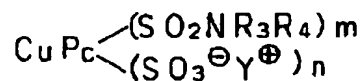
【化49】

30



..... (1)

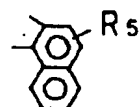
【化50】



..... (2)

〔一般式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ はそれぞれ独立してH、Cl、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3$ を表し、Xは、

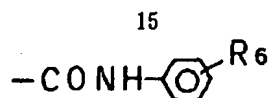
【化51】



..... (3)

{ (3) 式中 $\text{R}_5$ はH、

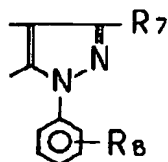
50 【化52】



( $\text{R}_6$ はH、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{OCH}_3$ 、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

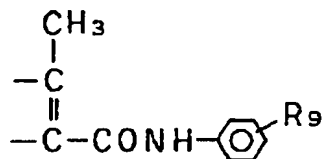
【化53】



..... (4)

((4)式中 $\text{R}_7$ はH、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ を表し、 $\text{R}_8$ はH、Cl、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3$ を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。)または、

【化54】



..... (5)

((5)式中 $\text{R}_9$ はH、Cl、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化55】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ はそれぞれ独立してH、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化56】



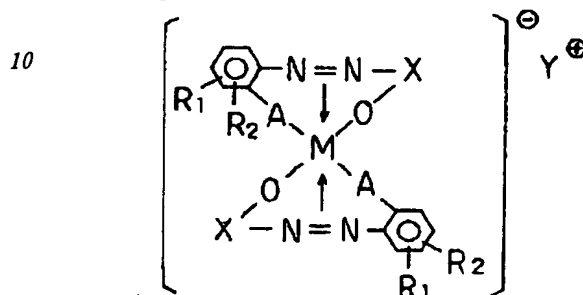
は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。 $m$ は0~3の整数、 $n$ は1~4の整数を表し、 $m$ と $n$ の合計は2、3または4である。]

【0012】〔4〕 亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の表面にクロム付着量(金属クロム換算)1~200mg/ $\text{m}^2$ のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、黒色付与剤として下記の一般構造式

16

(1)で表される錯化合物の2種以上、または下記一般構造式(1)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上と下記一般構造式(2)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上を、合計量で1~200重量部、さらに固形潤滑剤を1~100重量部、粒子状防錆顔料を1~100重量部配合してなる膜厚0.3~3.0 $\mu\text{m}$ の黒色皮膜を有する溶接可能な黒色鋼板。

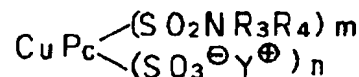
【化57】



..... (1)

【化58】

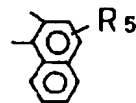
20



..... (2)

[一般式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ はそれぞれ独立してH、Cl、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3$ を表し、Xは、

【化59】

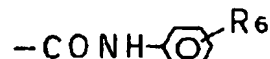


30

..... (3)

{(3)式中 $\text{R}_5$ はH、

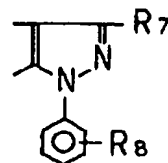
【化60】



( $\text{R}_6$ はH、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{OCH}_3$ 、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

40 【化61】

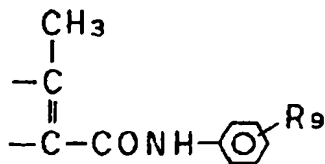


..... (4)

((4)式中 $\text{R}_7$ はH、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ を表し、 $\text{R}_8$ はH、Cl、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3$ を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。)または、

50

【化62】



..... (5)

(5) 式中 $\text{R}_9$ は $\text{H}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を

【化63】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般式(2)中、 $\text{CuPc}$ は銅フタロシアニン残基を表し、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ はそれぞれ独立して $\text{H}$ 、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化64】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。 $m$ は0~3の整数、 $n$ は1~4の整数を表し、 $m$ と $n$ の合計は2、3または4である。]

【0013】〔5〕 上記〔2〕または〔4〕の黒色鋼板において、固形潤滑剤として、ポリオレフィンワックス等の炭化水素系化合物、フッ素樹脂系化合物、脂肪酸アミド系化合物、金属石けん類、二硫化モリブデン等の金属硫化物、グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、ポリアルキレングリコールの群の中から選ばれる1種または2種以上を含む意匠性に優れた溶接可能な黒色鋼板。

【0014】〔6〕 上記〔3〕、〔4〕または〔5〕の黒色鋼板において、粒子状防錆顔料として、難溶性クロム化合物、シリカの群の中から選ばれる1種または2種以上を含む意匠性に優れた溶接可能な黒色鋼板。

〔7〕 上記〔1〕~〔6〕の黒色鋼板において、黒色皮膜表面の明度および色相がハンター $L$ 、 $a$ 、 $b$ 表色系で $L \leq 2.5$ 、 $a = -2 \sim 2$ 、 $b = -2.5 \sim 2.5$ であることを特徴とする意匠性に優れた溶接可能な黒色鋼板。

【0015】

【作用】以下、本発明の詳細とその限定理由を説明する。本発明の黒色鋼板は、亜鉛めっきまたは亜鉛合金めっき鋼板を出発素材とし、その表面にクロメート皮膜、さらにその上部に、熱硬化性樹脂をベースとし、これに

特定の錯化合物を混合して配合した組成物から成る黒色皮膜を有するものである。

【0016】出発素材たる亜鉛系めっき鋼板としては、亜鉛めっき鋼板、亜鉛-鉄合金めっき鋼板、亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板、亜鉛-マンガン合金めっき鋼板、亜鉛-アルミ合金めっき鋼板、亜鉛-コバルト-クロム合金めっき鋼板、さらにはこれら任意の鋼板のめっき成分に、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cr}$ 等の元素を1種または2種以上添加したものを用いることができる。また、上記の任意のめっき中に粒子状樹脂、シリカ、クロム化合物等を共析させた分散めっきを有する鋼板を用いることができる。さらに上記したようなめっきのうち同種または異種のものを2層以上施した複合めっき鋼板であってもよい。例えば、 $\text{Fe}$ 含有量の異なる $\text{Fe-Zn}$ 合金めっきを2層以上施したようなめっき皮膜を下地とすることができる。

【0017】なお、黒色性の観点からは、下地鋼板の種類に関係なく同様の黒色皮膜が得られるため、めっき皮膜を有しない熱延鋼板または冷延鋼板を出発素材とすることも可能であり、また、同様の理由でステンレス鋼板、アルミ合金板、チタン合金板を素材とすることも可能である。しかし、家電用黒色鋼板として成形加工して未塗装使用するという用途を考慮すると、コストや耐食性等の性能の面から、出発素材は上記亜鉛系めっき鋼板とすることが望ましく、このため本発明では、出発素材は亜鉛めっき鋼板または亜鉛系合金めっき鋼板に限定した。これらの亜鉛系めっき鋼板のめっき方法は、電解法、溶融法、気相法等のうち実施可能ないずれの方法を採用することもできる。

【0018】以上の素材めっき鋼板の表面にはクロム酸処理によるクロメート皮膜が形成される。本発明の黒色鋼板では、このクロメート皮膜と後述するような特定の黒色付与剤を含む黒色皮膜との組み合わせにより、極めて優れた耐食性が得られる。このクロメート皮膜は、クロム付着量( $\text{dry}$ )として $1 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $10 \sim 80 \text{ mg/m}^2$ (以上、金属クロム換算)とする。クロム付着量が $200 \text{ mg/m}^2$ を超えると加工性、溶接性が劣化する傾向がある。また、クロム付着量が $10 \text{ mg/m}^2$ 未満では皮膜が不均一となって耐食性が劣化する可能性がある。また、クロメート皮膜には6価の $\text{Cr}$ が存在したほうが好ましい。6価 $\text{Cr}$ イオンは補修作用があり、鋼板に傷がついた場合そこからの腐食を抑制する作用をする。このような下地皮膜のためのクロメート処理は、反応型、塗布型、電解型等の公知のいずれの方法によってもよい。

【0019】塗布型クロメート処理液は、部分的に還元されたクロム酸溶液を主成分とし、必要に応じこれに水分散性または水溶性のアクリル樹脂等の有機樹脂及び/又は粒径数 $\mu\text{m}$ ~数百 $\mu\text{m}$ のシリカ(コロイダルシリカ、フュームドシリカ)を含有せしめたものである。こ

の場合、3価Crイオン/6価Crイオンの割合は1/1~1/3、pHは1.5~4.0(より好ましくは2~3)が好ましい。3価Crイオン/6価Crイオンの割合は一般の有機還元剤(例えば糖類、アルコール類等)や無機還元剤を使用して所定の割合に調節する。また塗布型クロメート処理としては、ロールコーター法、浸漬法、スプレー法等、いずれの方法を使用してもよい。塗布型クロメート処理では、クロメート処理後水洗することなく乾燥して皮膜を得る。このように水洗することなく乾燥するのは、通常行われる水洗では6価Crイオンが除去されるためであり、3価Crイオン/6価Crイオンの割合をそのまま安定して維持させ、上部に形成される樹脂皮膜により腐食環境下での6価Crイオンの過剰流出を抑制し、長期間に亘って効果的に不働態化作用を維持させ耐食性能を得ることができる。

【0020】一方、電解型クロメート処理では、無水クロム酸と、硫酸、リン酸フッ化物またはハロゲン酸素酸等のアニオンの1種または2種以上を含有する浴で陰極電解処理を施し、水洗・乾燥して皮膜を形成せしめる。以上の2つの処理方式によるクロメート皮膜を比較すると、塗布型クロメートは電解型クロメートと比較して皮膜中に6価クロムを多く含有しているため耐食性が優れており、その上、後述するように加熱処理した場合、皮膜が緻密で且つ強固になるため、電解型クロメートに較べより耐食性が良好になる。一方、電解型クロメートは加熱処理の有無に拘らず皮膜の完成度が高いという長所があり、また、皮膜付着量コントロールが容易であるという利点がある。耐食性を考慮すると塗布型クロメートが最も望ましい。

【0021】次に黑色皮膜の成分について説明する。本発明における黑色皮膜は、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、これに黑色付与剤として特定の錯化合物を混合して配合するもので、これにより

—溶接可能な薄い皮膜(〜3μm)で漆黒性のある黑色外観を有し、

—色調すなわち、赤み、青み等の色合いを任意に調整することができる、

—しかも指紋が目立ちにくい

という特性の黑色皮膜を得ることができる。

【0022】さらに、本発明では上記成分に加え、黑色皮膜の加工性向上を目的として固形潤滑剤を、また耐食性向上を目的として防錆顔料をそれぞれ含有させることができる。以下の説明において、黑色皮膜の黒色度は明度L値によって評価する。L値は、その値が小さいほど黒色度は良好であり、本発明における黑色皮膜の目標を $L \leq 25$ 、望ましくは $L \leq 20$ 、より望ましくは $L \leq 15$ とする。なお、黑色皮膜の測色にはスガ試験機(株)製多光源分光光度計(型式MSC)を使用し、光源として標準光源C(JIS Z 8720-1983)を用いて、ハンターの色差L, a, b(JIS Z 8730-1980)を測定した(C光源

2度視野を使用)。

【0023】黑色付与剤として必要とされる機能は、溶接可能な厚さ(3μm以下)の皮膜において、十分な黒色度を示すことができるという点にある。しかも、その黑色付与剤を十分な黒色性を得られる混合比で基体樹脂に混合した場合に、黑色皮膜に必要とされる他の性能、例えば加工性、耐食性などに悪影響を及ぼすようなものがあってはならない。

【0024】一般に用いられる着色剤は、一般に顔料(無機顔料、有機顔料)がある。無機顔料の黑色付与剤としては、カーボンブラックが代表的であり、安価であることなどから、黑色付与剤の中でも最も多く使用され、目的に応じたグレードも数多く取揃えられている。しかしながらこのカーボンブラックは、通常の塗料のような数十μmの膜厚の場合と異なり、本発明が目標としているような厚さ3μm以下の薄膜においては隠蔽力が十分でないため黒色度が不十分であり、しかも、導電性顔料であるために、黑色皮膜が通電性をもち、鋼板の耐食性が劣るため適当ではない。また、この他の黑色無機顔料、例えば酸化鉄、チタンブラック等も黒色度が十分でない。

【0025】また、黑色の有機顔料としては、アニリンブラックが代表的であるが、これもやはり隠蔽力が劣るために、十分な黒色性を得ることはできない。その他の黑色有機顔料として、ベリレンブラックがあるが、これも同様に十分な黒色度を得ることができない。また、上述のような無機顔料および有機顔料を2種類以上組み合わせた場合においても、やはり黒色度は十分ではない。

【0026】そこで、本発明者らは、以下の機能を有する黑色付与剤を見い出すべく検討を行った。

(1) 基体樹脂(熱硬化性樹脂)および溶媒(水系、有機溶剤系を問わず)への溶解または分散が可能であること。

(2) 形成された黑色皮膜が、溶接可能な薄い厚さ(〜3μm)においても十分な黒色度を有すること。

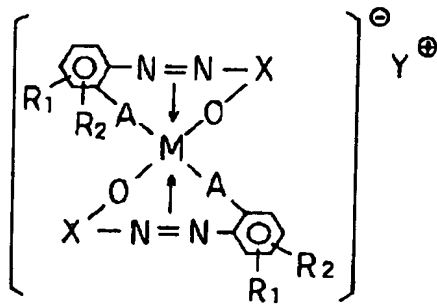
(3) 様々な光源に照らされる家電、事務機器等の鋼板に使用する場合でも、色が劣化しないこと。すなわち、良好な耐光堅牢性を有すること。

であり、最低これら3つの機能をすべて満たす黑色付与剤でなければならない。さらに、家電用事務機器、OA機器等の高意匠性への要求に対応すべく、黑色皮膜の外観の色調を任意に制御でき、上記機器熱の外板にも適用できる用途の広い黑色鋼板を得るという観点からも検討を行った。

【0027】その結果、下記一般構造式(1)で表される錯化合物の2種以上、または下記一般構造式(1)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上と下記一般構造式(2)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上を配合して使用することにより、上記の機能を総て満足する黑色鋼板が得られることを見出した。

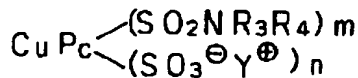
21

【化 6 5】



..... (1)

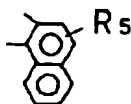
【化 6 6】



..... (2)

〔一般式 (1) 中、A は  $-\text{O}-$  または  $-\text{COO}-$  を表し、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はそれぞれ独立して H、Cl、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3$  を表し、X は、

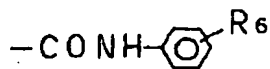
【化 6 7】



..... (3)

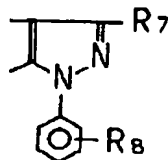
{ (3) 式中  $\text{R}_5$  は H、

【化 6 8】



( $\text{R}_6$  は H、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{OCH}_3$ 、Cl を表す。) を表す。アゾ基はナフタリン環の 1 位に結合している。}

【化 6 9】

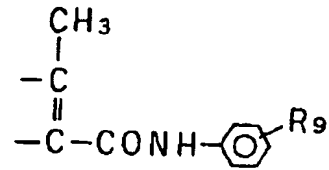


..... (4)

( (4) 式中  $\text{R}_7$  は H、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$  を表し、 $\text{R}_8$  は H、Cl、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3$  を表す。アゾ基はピラゾール環の 4 位に結合している。) または、

【化 7 0】

22



..... (5)

( (5) 式中  $\text{R}_9$  は H、Cl、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$  を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、M は Cr、Co、Fe 原子を表し、

【化 7 1】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般式 (2) 中、CuPc は銅フタロシアニン残基を表し、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  はそれぞれ独立して H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  のアルキル基、置換アルキル基を表し、

20 【化 7 2】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。m は 0 ~ 3 の整数、n は 1 ~ 4 の整数を表し、m と n の合計は 2、3 または 4 である。]

【0028】一般構造式 (1) の錯化合物に用いられるジアゾ成分としては、例えば、3-クロロ-2-アミノフェノール、4-クロロ-2-アミノフェノール、3, 5-ジクロロ-2-アミノフェノール、4, 6-ジクロロ-2-アミノフェノール、3, 4, 6-トリクロロ-2-アミノフェノール、4-ニトロ-2-アミノフェノール、5-ニトロ-2-アミノフェノール、6-クロロ-4-ニトロ-2-アミノフェノール、4-クロロ-5-ニトロ-2-アミノフェノール、4-クロロ-6-ニトロ-2-アミノフェノール、4-メチル-2-アミノフェノール、4, 5-ジメチル-2-アミノフェノール、4-メチル-5-ニトロ-2-アミノフェノール、4, 6-ジニトロ-2-アミノフェノール、4-アミノスルホンル-2-アミノフェノール、2-アミノ安息香酸、3-クロロ-2-アミノ安息香酸、4-クロロ-2-アミノ安息香酸、5-クロロ-2-アミノ安息香酸、4-ニトロ-2-アミノ安息香酸、4-クロロ-5-ニトロ-2-アミノ安息香酸等があげられる。

【0029】また、一般構造式 (1) の錯化合物に用いられるカップリング成分としては、例えば、2-ヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-3-フェニルカルバモイルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-(2-メチルフェニル)カルバモイルナフタレン、2-ヒドロキシ-

3 - (4 - クロロフェニル) カルバモイルナフタレン、  
2 - ヒドロキシ - 3 - (4 - メトキシフェニル) カルバ  
モイルナフタレン、2 - ヒドロキシ - 3 - (3 - ニトロ  
フェニル) カルバモイルナフタレン、或いは、1 - フェ  
ニル - 3 - メチルピラゾロン、1 - フェニル - 3 - エチ  
ルピラゾロン、1 - (4 - クロロフェニル) - 3 - メチ  
ルピラゾロン、1 - (4 - メチルフェニル) - 3 - メチ  
ルピラゾロン、1 - (4 - ニトロフェニル) - 3 - メチ  
ルピラゾロン、1 - (4 - アミノスルホニルフェニル)  
- 3 - メチルピラゾロン、或いは、アセト酢酸アニリ  
ド、アセト酢酸 - 4 - クロロアニリド、アセト酢酸 - 4  
- メチルアニリド、アセト酢酸 - 2 - ニトロアニリド、  
アセト酢酸 - 4 - エチルアニリド等が挙げられる。

【0030】一般構造式(1)、(2)中の

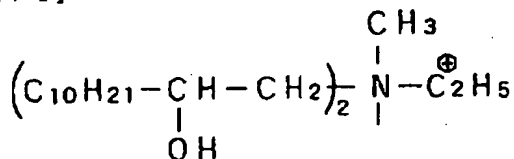
【化73】



で表される脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪  
族アンモニウムの例としては、例えば、次のようなもの  
を挙げることができる。

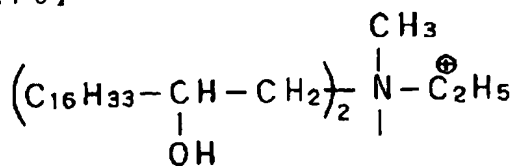
【0031】

【化74】



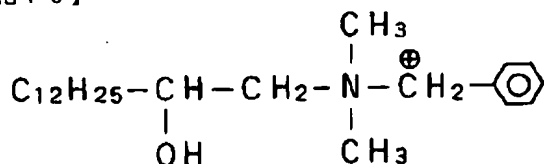
【0032】

【化75】



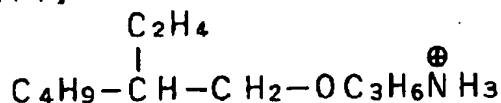
【0033】

【化76】



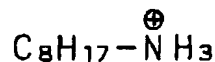
【0034】

【化77】



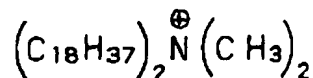
【0035】

【化78】



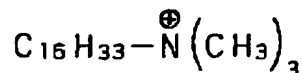
【0036】

【化79】



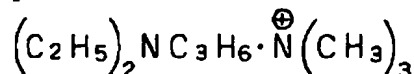
10 【0037】

【化80】



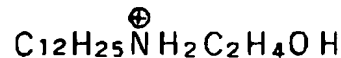
【0038】

【化81】



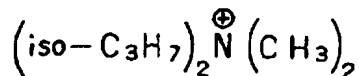
20 【0039】

【化82】



【0040】

【化83】



【0041】このような特定の錯化合物を黒色付与剤と  
して配合した場合の特徴を以下に述べる。まず、黒色皮  
膜の厚さが3μm以下の薄い皮膜でも、黒色性に優れ、  
ムラがなく均一で、しかも光沢のある外観を付与するこ  
とが可能となる。これは、黒色顔料の場合、薄い皮膜中  
では顔料どうしの接触・凝集によって十分な隠蔽性が得  
られず、ムラになったり、光沢のない外観性の悪い皮膜  
になってしまうのに対して、この錯化合物の場合には、  
その化学構造特有の性質から、400nm～700nm  
の可視光領域の電磁波に対して優れた吸収特性を持つた  
めに黒色性に優れ、さらに、薄い樹脂皮膜中で分子レベ  
ルの非常に細かい状態で均一に溶解(または分散)でき  
るのでムラのない均一な皮膜を形成できる、というこの  
特定の錯化合物特有の性質によるものである。

【0042】次に、形成された黒色皮膜は、家電用事務  
機器、OA機器等の鋼板として室内照明などの様々な光  
源に照らされた場合にも、色が劣化することがない。こ  
れは、この特定の錯化合物が、光源から受ける光のエネ  
ルギーによって励起されても、何ら変化することがない  
という極めて安定な化学構造によるものである。

【0043】次に、形成された黒色皮膜は、先に述べた  
黒色顔料を黒色付与剤として配合するよりも、さらに

は、無添加のクリアー皮膜よりも良好な耐食性を有する。これは、薄い皮膜中に黒色顔料をある濃度以上に添加すると顔料粒子が接触して凝集するためにその隙間から水やイオンの透過が促進される等の理由から、耐食性が低下してしまうのに対して、この非導電性の特定の錯化合物は、分子レベルの非常に細かい状態で均一に分散（溶解）され、水やイオンの透過を促進することなく、むしろ防食効果を向上する機能がある。さらに、このような黒色皮膜を先に述べたクロメート皮膜の表面に形成することによって、クロメート皮膜の防食効果と黒色皮膜の両方の相乗効果による優れた耐食性を有する。

【0044】また、黒色皮膜をロールコーター等の塗布処理によって形成させることができるので、従来のエッチング処理や陽極処理等の処理液との反応による黒色化とは異なり、めっきの溶解が生じないことから、処理液の劣化という従来技術の欠点を克服することが可能となる。以上のように、本発明において、黒色付与剤として特定の錯化合物を見い出したことにより、優れた機能を持つ従来にない黒色皮膜を形成することが可能となった。

【0045】本発明の黒色鋼板が有する黒色皮膜は、熱硬化性樹脂および特定の錯化合物からなり、さらに、必要に応じて固形潤滑剤、粒子状防錆顔料を配合したものであるが、この黒色鋼板の外観は、これらの各構成成分の種類および組成と黒色皮膜の膜厚によって決まる。この黒色鋼板が上述した機器類のシャーシや外板等の用途にも通用する意匠性の高い外観であるためには、

―黒色皮膜の黒色度が十分であり、且つ赤み、青みが少ない色調であること

―家電製品の組み立て工程の際、人間の手によって触れられた時でも指紋が目立ちにくいこと

が好ましく、これを満足する条件として、黒色皮膜表面の明度および色相がハンターの表色系L, a, bで、 $L \leq 25$ （望ましくは $L \leq 20$ 、さらに望ましくは $L \leq 18$ ）

$-2 \leq a \leq 2$ （望ましくは $-1.5 \leq a \leq 1.5$ 、さらに望ましくは $1 \leq a \leq 1$ ）

$-2.5 \leq b \leq 2.5$ （望ましくは $-2.0 \leq b \leq 1$ 、さらに望ましくは $-1.5 \leq b \leq 0.5$ ）

であることが好ましい。

【0046】上述した一般構造式（1）で表わされる錯化合物としては、黒色の他に黄、赤、橙の色彩のものを合成することができ、また、一般構造式（2）で表わされる錯化合物は主として青色の色彩を持つ。本発明は、上記一般構造式（1）で表わされる錯化合物の2種以上を混合し、または一般構造式（1）で表わされる錯化合物の1種若しくは2種以上と一般構造式（2）で表わされる錯化合物の1種若しくは2種以上を混合し、黒色付与剤として用いる。したがって、黒色皮膜に黒色付与剤として含まれる錯化合物には以下の組み合わせがある。

―一般構造式（1）で表わされる黒色錯化合物と一般構造式（1）で表わされる黒色以外の1種または2種以上の錯化合物との混合

―一般構造式（1）で表わされる黒色以外の複数種の錯化合物の混合

―一般構造式（1）で表わされる黒色錯化合物と一般構造式（2）で表わされる1種または2種以上の錯化合物との混合

10 ―一般構造式（1）で表わされる黒色錯化合物と、一般構造式（1）で表わされる黒色以外の1種または2種以上の錯化合物と、一般構造式（2）で表わされる1種または2種以上の錯化合物との混合

―一般構造式（1）で表わされる黒色以外の複数種の錯化合物と一般構造式（2）で表わされる1種または2種以上の錯化合物との混合

これらの組み合わせと錯化合物の種類、配合量を適宜選択することにより、所望の色調の黒色皮膜を得ることができる。

【0047】次に、本発明の黒色皮膜において、基体樹脂100重量部に対する黒色付与剤の配合比は、1～200重量部、望ましくは4～120重量部とする。1重量部未満では黒色錯化合物の着色効果が乏しく、また、200重量部を超えると非経済的であるのみならず、未溶解の錯化合物が残存する。また、黒色皮膜の厚さは0.3～3.0 $\mu\text{m}$ 、望ましくは0.7～2.5 $\mu\text{m}$ とする。膜厚が0.3 $\mu\text{m}$ 未満では黒色錯化合物の着色効果が乏しく、一方、2.5 $\mu\text{m}$ を超えるとスポット溶接性が低下し、特に3.0 $\mu\text{m}$ を超えると溶接性が著しく低下する。

30 【0048】本発明鋼板の黒色皮膜の基体樹脂は熱硬化性樹脂である。基体樹脂をこのような樹脂に規定したのは、熱可塑性樹脂を使用した場合、形成された黒色皮膜の耐傷付性に問題が生じるからである。熱硬化性樹脂としては、例えば、アクリル系共重合体樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリブタジエン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、フッ素樹脂、およびこれら樹脂の2種以上の混合物、他のモノマーとの付加縮合物若しくは他の樹脂による変性誘導体などが挙げられる。これらのうち、アクリル系共重合体樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂などが好適である。

40 【0049】上記アクリル系共重合体は、通常の不飽和エチレン性単量体を用い、溶液重合法、エマルジョン重合法または懸濁重合法等によって合成される樹脂類であって、メタクリレート系、アクリルニトリル、スチレン、アクリル酸、アクリルアミド、ビニルトルエン等の硬質の単量体を必須成分とし、これに樹脂の硬さ、柔軟性、架橋性を付与する目的で不飽和ビニル単量体を適宜配合することによって得られる。また、この樹脂を他のアルキド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などによ

って変性させた樹脂とすることもできる。また、アルキド樹脂は、通常の合成方法によって得られる公知のものを使用することができ、例えば、油変性アルキド樹脂、ロジン変性アルキド樹脂、フェノール変性アルキド樹脂、スチレン化アルキド樹脂、シリコン変性アルキド樹脂、アクリル変性アルキド樹脂、オイルフリーアルキド樹脂（ポリエステル樹脂）などを挙げることができる。

【0050】エポキシ樹脂としては、エピクロルヒドリン型、グリシジルエーテル型等のストレートエポキシ樹脂、脂肪酸変性エポキシ樹脂（エポキシエステル樹脂）、多塩基性酸変性エポキシ樹脂、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂、アルキド（またはポリエステル）変性エポキシ樹脂、ポリブタジエン変性エポキシ樹脂、フェノール変性エポキシ樹脂、アミンもしくはポリアミン変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂などが用いられる。

【0051】フッ素樹脂としては、フルオロオレフィン系共重合体のものがあり、例えばモノマーとしてアルキルビニルエーテル、シンクロアルキルビニルエーテル、カルボン酸変性ビニルエステル、ヒドロキシアルキルアリルエーテル、テトラフルオロプロピルビニルエーテル等と、フッ素モノマー（フルオロオレフィン）との共重合体がある。これらフッ素樹脂を用いた場合、優れた耐候性を期待できる。

【0052】アクリルシリコン樹脂としては、主剤としてアクリル系共重合体の側鎖又は末端に加水分解性アルコキシシリル基を含み、さらに硬化剤を配合したものである。これらアクリルシリコン樹脂を用いた場合、優れた耐候性を期待できる。これらの樹脂に対して、公知の所定の硬化剤が用いられる。この硬化剤としては、例えば、メラミン、ブロックイソシアネート、尿素樹脂などがある。

【0053】以上述べた本発明鋼板の黒色皮膜は、そのままでも必要な特性を十分備えたものであるが、以下に述べる添加剤を添加することにより、より優れた特性が得られる。

【0054】まず、黒色皮膜に良好な自己潤滑性を付与するために、皮膜組成物に固形潤滑剤を加えることが望ましい。本発明に適用できる固形潤滑剤としては、以下のようなものがあげられる。

・炭化水素系滑剤類：例えば、天然のパラフィン、合成パラフィン、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、塩素化炭化水素等。

・フッ素樹脂：例えば、ポリフルオロエチレン樹脂、ポリフッ化ビニル樹脂、ポリ4フッ化エチレン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂等。

・脂肪酸アミド系滑剤：例えば、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、オレイン酸アミド、エシル酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド等。

・金属石けん類：例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛、ラウリン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウム等。

・金属硫化物類：二硫化モリブデン、二硫化タングステン。

・その他：グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、グリース、アルカリ金属硫酸塩等。

【0055】上記固形潤滑剤は、熱硫化性樹脂100重量部に対して、1～100重量部、好ましくは3～60重量部の範囲で配合する。配合量が10重量部未満、特に1重量部未満であると、固形潤滑剤添加による黒色皮膜の潤滑向上効果が乏しく、一方、60重量部超、特に100重量部超であると、硬化後の黒色皮膜の強度が低下し、皮膜の一部がプレス加工の型に付着するため適当でない。

【0056】基体樹脂と特定の錯化合物とからなる黒色皮膜組成物を塗布して得られた黒色皮膜は、下地めっきとクロメート皮膜との相乗効果により十分な耐食性を有しているが、加工部における耐食性を一層向上させるために、黒色皮膜組成物中に防錆顔料を添加することができ、これによってより一層優れた耐食性が得られ、且つ黒色鋼板の用途も広がるので好ましい。

【0057】防錆顔料としては、難溶性クロム酸塩、シリカの中から選ばれる1種または2種以上が用いられる。難溶性クロム酸塩としては、クロム酸バリウム（ $\text{BaCrO}_4$ ）、クロム酸ストロンチウム（ $\text{SrCrO}_4$ ）、クロム酸鉛（ $\text{PbCrO}_4$ ）、クロム酸亜鉛（ $\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ ）、クロム酸カルシウム（ $\text{CaCrO}_4$ ）、クロム酸亜鉛カリウム（ $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）、クロム酸銀（ $\text{AgCrO}_4$ ）がある。

【0058】本発明で使用するシリカとしては、乾式シリカ（例えば、日本アエロジル(株)製のAEROSIL 130、AEROSIL 200、AEROSIL 300、AEROSIL 380、AEROSIL R972、AEROSIL R811、AEROSIL R805、AEROSIL R974等）、コロイダルシリカ（溶剤型の有機樹脂に対しては、例えば日産化学工業(株)製のMA-ST、IPA-ST、NBA-ST、IBA-ST、EG-ST、XBA-ST、ETC-ST、DMAC-ST等。水分散型・水溶性の有機樹脂には、例えば日産化学工業(株)のスノーテックス20、スノーテックスC、スノーテックスN、スノーテックスO、スノーテックスS等）、湿式シリカ・沈降法（例えば、徳山曹達(株)製T-32(S)、K-41、F-80）、湿式シリカ・ゲル法（例えば、富士デヴィソン化学(株)製サイロイド244、サイロイド150、サイロイド72、サイロイド65、SHIELDDEX等）などを使用することができる。また、上記のシリカを1種以上混合して使用することも可能である。

【0059】以上の防錆顔料を1種または2種以上、上記黒色皮膜組成物にその構成成分として配合する。防錆



顔料の配合比は、熱硬化性樹脂100重量部に対して、1～100重量部、好ましくは3～60重量部の範囲とする。防錆顔料の配分比が1重量部未満では、防錆顔料を配合したことによる防錆効果が現れず、一方、100重量部を超えると、防錆顔料自体に黒色以外の黒色効果があるため、例えば黄色の難溶性クロム酸塩の場合には、黒色性を低下させてしまうという問題が生じる。

【0060】また、上記固形潤滑剤と粒子状防錆顔料とを複合添加すれば、加工性、加工部の耐食性とにも優れた黒色皮膜を形成することが可能となる。その際、基体樹脂100重量部に対し、固形潤滑剤および粒子状防錆顔料は、それぞれ1～100重量部、好ましくは3～60重量部の範囲で添加される。

【0061】また、黒色の微妙な色調を好みに応じて調整するため、他の顔料（無機顔料、有機顔料）を添加してもよい。例えば、黒色無機顔料のカーボンブラック、グラファイト、アニリンブラック、ペリレンブラック、黒色酸化チタン等を添加することによって、光沢度を調整したり、漆黒度を増したりすることができる。

【0062】以上の黒色皮膜は、その組成物を必要に応じて溶媒に希釈し、ロール絞り、ロールコーター、或いはエアナイフ等の方法により所定膜厚に塗布した後、板温80～300℃（好ましくは120～250℃）で加熱硬化させることにより得られる。塗布方法および焼付方法は、一般的な方法で行われ、特に制限はないが、本発明鋼板の製造では、鉄鋼メーカーが有する高耐食性表面処理鋼板を製造するためのコーティング設備がそのまま使用できるという大きなメリットがある。

#### 【0063】

【実施例】家電、事務機器用対応の鋼板として、〔実施例1〕～〔実施例4〕を以下に示す。これら実施例（但し、実施例4の比較材を除く）では、めっき鋼板をアルカリ脱脂後、水洗・乾燥し、これに塗布型クロメート処理液をロールコーターで塗布し或いは電解クロメート処理浴に浸漬して電解クロメート皮膜を形成し、乾燥後第2層として樹脂液をロールコーターで塗布した。さらに乾燥後、加熱処理し空冷した。

【0064】上記塗布型クロメート処理および電解クロメート処理の各条件は以下の通りである。

#### ・塗布型クロメート処理条件

3価Crイオン：6価Crイオン＝2：3、pH＝2.5（KOHでpH調整）、固形分20g/lのクロメート処理液を常温ロールコーターにて塗布し、乾燥させた。

#### ・電解クロメート処理条件

CrO<sub>3</sub>：50g/l、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>：0.5g/l、浴温50℃の浴により、電流密度4.9A/dm<sup>2</sup>、電解時

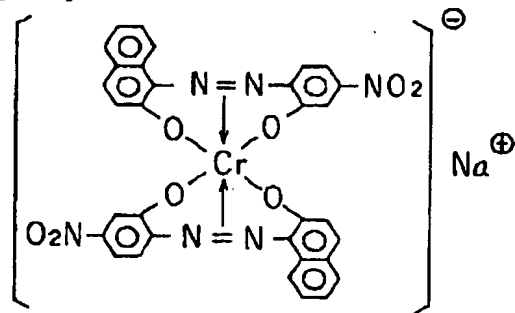
間20秒で陰極電解処理し、水洗・乾燥した。

【0065】各実施例において用いた黒色皮膜成分の基体樹脂、固形潤滑剤、粒子状防錆顔料を表1～表3に示す。なお、黒色皮膜形成用組成物は、各実施例に示す配合量で配合したもので、必要に応じて有機溶媒を添加して希釈し、ロールコーターでコーティングした。また、クロメート皮膜の乾燥温度は70℃、黒色皮膜の焼付温度は200℃とした。実施例に用いた錯化合物の合成方法の代表例として、実施例1の本発明例（1）及び（2）に用いた錯化合物の実験室における合成方法を以下に示す。

【0066】〔実施例1の本発明例（1）で用いた錯化合物の合成例〕

―錯化合物（1-1）の合成例

【化84】



#### ・中間化合物の合成

水150mlに15.4gの5-ニトロ-2-アミノフェノールを仕込み、攪拌しながら35%塩酸23.6gを注加する。この溶液を10℃以下に保ちながら、同溶液中に水20ml、亜硝酸ソーダ7.2gからなる水溶液を注加する。同温度でさらに2時間攪拌した後、過剰の亜硝酸をスルファミン酸で分解してジアゾニウム液を調整した。水150mlに14.9gのB-ナフトールを仕込み、攪拌しながらさらに苛性ソーダ4gと炭酸ソーダ5.3gを加え、カップラー液を調整する。このカップラー液中に碎氷を投入して10℃以下に保ちつつ、先に調整したジアゾニウム液を注加し、カップリングを行う。カップリング終了後、濾別し、92gの中間化合物を得た。

#### ・錯塩化反応

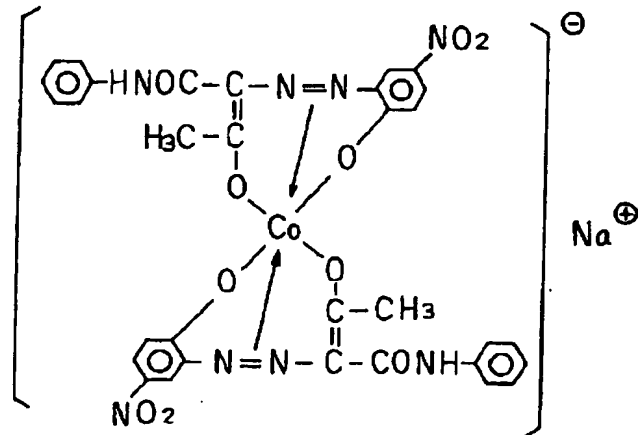
水150mlに上記中間化合物92gを分散し、これに40%硫酸クロム29.5g、サリチル酸20g及び苛性ソーダで調整したサリチル酸クロム液を、pH10～11で加え90～100℃で約10時間反応させ、冷却後、濾別、乾燥して目的物35gを得た。

【0067】―錯化合物（1-2）の合成例

【化85】

31

32



## ・中間化合物の合成

水 150 ml に 15.4 g の 4-ニトロ-2-アミノフェノールを仕込み、攪拌しながら 35% 塩酸 23.6 g を注加する。この溶液を 10℃ 以下に冷却して、同溶液中に水 20 ml、亜硝酸ソーダ 7.2 g からなる水溶液を注加する。同温度でさらに 2 時間攪拌した後、過剰の亜硝酸をスルファミン酸の添加により分解させジアゾニウム液を調整する。水 150 ml にアセトアセトアニリド 17.8 g を仕込み、48% 苛性ソーダ 9.2 g と酢酸ソーダ 10 g を加え、攪拌溶解する。この中に碎水を加え 10℃ 以下に保ちつつ、ジアゾニウム液を注加し

カップリング反応を行う。カップリング終了後、濾別し、130 g の中間化合物を得た。

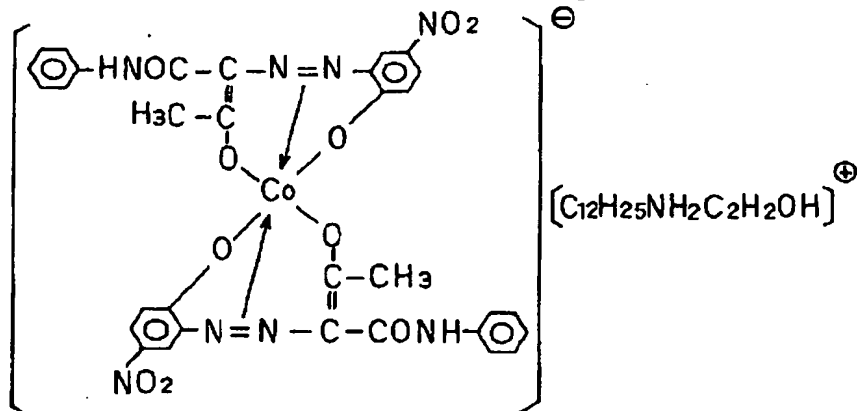
## ・錯塩化反応

水 400 ml に上記中間化合物を仕込み、塩化コバルト (6 水塩) 17.1 g を仕込み 48% 苛性ソーダで pH 9~10 に調整し、90~100℃ で 3 時間反応させた後、冷却、濾別、乾燥して目的物 36 g を得た。

【0068】〔実施例 1 の本発明例 (2) で用いた錯化合物の合成例〕

―錯化合物 (2-1) の合成例

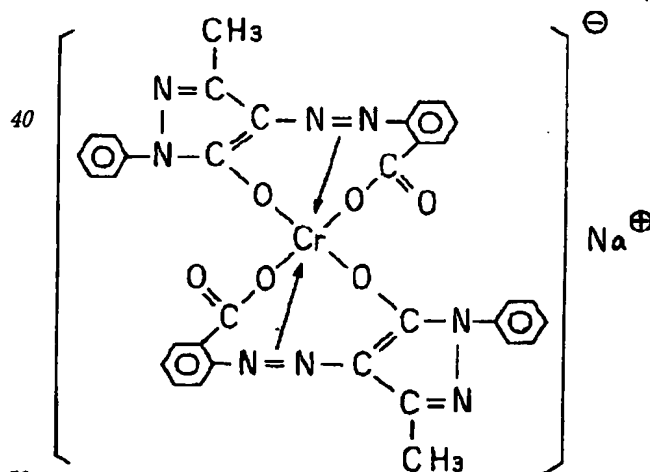
【化 8 6】



上記錯化合物 (1-2) 37.5 g を水 300 ml に分散後、水 100 ml、35% 塩酸 5.7 g、ドデシルエタノールアミン 12.6 g からなる水溶液を加え、pH 6~7 で 60~70℃ に加熱し 2 時間攪拌する。冷却後、濾別、乾燥し 48 g の対イオンを交換した目的物を得た。

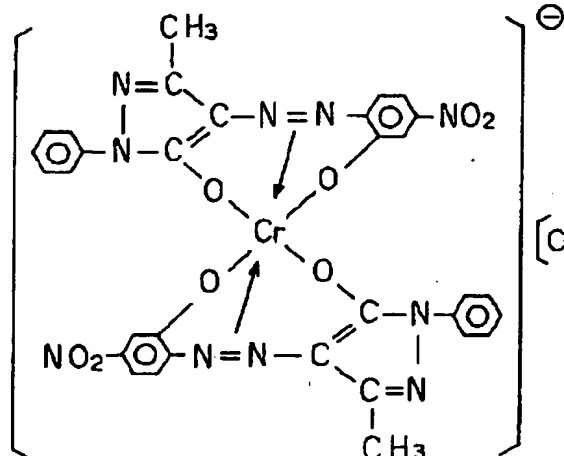
【0069】―錯化合物 (2-2) の合成例

【化 8 7】



## ・中間化合物の合成

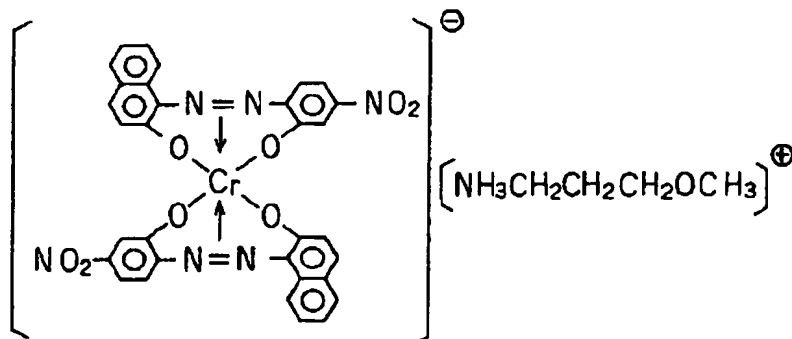
水 150 ml にアントラニル酸 16.6 g を仕込み、攪拌しながら 35% 塩酸 24.8 g を注加する。この溶液を 10℃ 以下に冷却して、同溶液中に水 20 ml、亜硝酸ソーダ 7.2 g からなる水溶液を注加する。同温度でさらに 2 時間攪拌した後、過剰の亜硝酸をスルファミン酸で分解してジアゾニウム液を調整する。水 150 ml に 1-フェニル-3-メチルピラゾロン 18.1 g を仕込み、攪拌しながら 48% 苛性ソーダ 9.2 g と酢酸ソーダ 13.6 g を加え溶解する。この中に碎水を加え 1



## ・中間化合物の合成

水 150 ml に 15.4 g の 5-ニトロ-2-アミノフェノールを仕込み、攪拌しながら 35% 塩酸 23.6 g を注加する。10℃ 以下に冷却しながら水 20 ml、亜硝酸ソーダ 7.2 g の水溶液を注加する。同温度でさらに 2 時間攪拌した後、過剰の亜硝酸をスルファミン酸の添加により分解させ、ジアゾニウム液を調整する。水 150 ml に 1-フェニル-3-メチルピラゾロン 18.1 g を仕込み、攪拌しながら 48% 苛性ソーダ 9.2 g、酢酸ソーダ 13.6 g を加え溶解する。この中に碎水を加え、10℃ 以下に保ちながらジアゾニウム液を注加しカップリング反応を行なう。反応終了後、濾別し中間化合物 (I) 90 g を得た。

## ・錯塩化反応



錯化合物 (1-1) 37.5 g を水 300 ml に分散

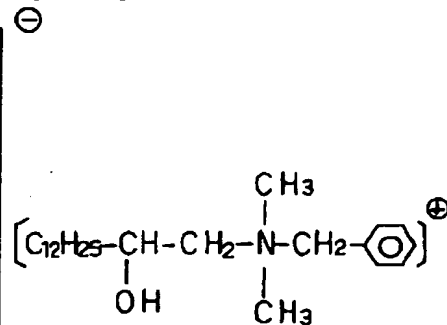
0℃ 以下に保ちつつ、ジアゾニウム液を注加しカップリング反応を行う。カップリング終了後、濾別し、中間化合物 90 g を得た。

## ・錯塩化反応

水 150 ml にウエット媒染 90 g を仕込み、これに錯化合物 (1-1) の合成例で示したのと同量のサリチル酸クロム液を加え、90~100℃ で 20 時間反応させ、冷却後、濾別、乾燥して目的物 39 g を得た。

【0070】錯化合物 (2-3) の合成例

【化88】



水 150 ml に中間化合物 (I) 90 g を仕込み、これに錯化合物 (1-1) の合成方法で示したのと同量のサリチル酸クロム液を加え、90~100℃ で 20 時間反応を行い、冷却後、濾別、乾燥させ、39 g の中間化合物 (II) を得た。

## ・アミン化

39 g の中間化合物 (II) を水 300 ml に分散後、N,N-ジメチル-N-ベンシル-2-ヒドロキシテトラデシルアンモニウムクロリド 20.2 g を加え pH 6~7 に調整し、60~70℃ で 2 時間反応した。冷却後、濾別、乾燥して目的物 56 g を得た。

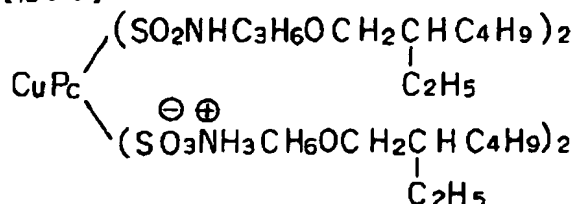
【0071】錯化合物 (2-4) の合成例

【化89】

後、水 100 ml、35% 塩酸 5.7 g、3-メトキシ

プロピルアミン12.6gからなる水溶液を加え、pH 6~7で60~70℃に加熱し2時間攪拌する。冷却後、濾別、乾燥し48gの対イオンを交換した目的物を得た。

【0072】錯化合物(2-5)の合成例  
【化90】



クロルスルホン酸182gに20~25℃で銅フタロシアンニン24gを加え110~140℃で4時間反応し、80℃まで冷却後、塩化チオニル48.5gを徐々に注加し70~80℃で2時間反応する。冷却後、食塩を含む水水中に注加し、析出した結晶を濾別する。ウェットケーキを水に分散させ、炭酸ソーダでpH4~5に調整し、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン16.4gを入れ、炭酸ソーダでpH9に調整後、暫く攪拌しスルホンアミド化を終了する。次いで苛性ソーダでpHを12に上げ70~80℃で2時間攪拌する。加水分解後、塩酸で鉍酢酸性にした後、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン16.4gを加え60℃で2時間反応させる。冷却後、濾別、乾燥し60gの目的物を得た。

【0073】また、上記により作成した黒色鋼板の試験は以下のようにして行った。

#### (1) 黒色度

スガ試験機株式会社製の多光源分光光度計(形式MSC)を用いて、黒色皮膜のハンター表色系、L, a, b値で評価した。また、黒色皮膜の外観を目視によっても評価した。

#### 【0074】(2) 溶接性試験

以下の条件でスポット溶接を行い、連続打点数で評価を行った。

電極 : Cr-Cu、D型

電極径 : 6mmφ

溶接電流 : 10kA

通電加圧力 : 200kg

通電時間 : 12サイクル/60Hz

また、評価基準は以下の通りである。

◎ : 1000打点以上

○ : 700打点以上

× : 700打点未満

#### 【0075】(3) 平板部および加工部の耐食性試験

平板部およびエリクセン7mm押出し部の塩水噴霧試験(JIS-Z-2371)を480時間行った。耐食性の評価は、白錆の発生した量が面積率で5%に達するまでの時間で評価した。その評価基準は以下の通りであ

る。

◎ : 白錆発生なし

+○ : 240時間超、480時間以内

○ : 120時間超、240時間以内

-○ : 72時間超、120時間以内

△ : 24時間超、72時間以内

× : 24時間以内

#### 【0076】(4) 黒色皮膜の密着性

10 黒色皮膜面に1mm間隔で100個のゴバン目を刻み、接着テープをこのゴバン目に貼着・剥離することにより行った。その評価基準は以下の通りである。

◎ : 剥離面積0%

○ : 剥離面積10%未満

△ : 剥離面積10%以上20%未満

× : 剥離面積20%以上

#### 【0077】(5) 加工性試験

20 ブランク径φ120mm、ダイス径φ50mmで10mm押出しによるハット絞り加工を行い、鋼板の側面加工部を接着テープで剥離し、皮膜のテープへの剥離の程度および黒色皮膜の外観の変化について評価を行なった。その評価基準は以下の通りである。

◎ : 粉状剥離が全くない。

+○ : 局部的に若干の粉状剥離が生じるが、黒色皮膜の外観はほとんど変らない。

○ : 粉状剥離によりテープが極く薄く黒色となるが、黒色皮膜の外観はほとんど変らない。

-○ : 粉状剥離によりテープが薄く黒色となり、黒色皮膜の外観がわずかに白色化する。

40 △ : 粉状剥離によりテープが黒色となり、黒色皮膜の白色化が目立つ。

× : 粉状剥離によりテープが著しく黒色となり、黒色皮膜が完全に剥離する。

#### 【0078】(6) 耐光堅牢度

黒色皮膜をJIS L-0842 第2露光法によりフュードメーター照射し、ブルースケールで等級判定を行った。

◎ : ブルースケール7~8級

○ : ブルースケール5~6級

△ : ブルースケール3~4級

40 × : ブルースケール1~2級

#### 【0079】(7) 耐指紋性

黒色皮膜の表面に、指紋を想定したワセリンを塗布し、塗布した部分と塗布していない部分の目視比較を行った。その評価基準は以下の通りである。

◎ : 塗布部分がほとんど目立たない。

○ : 塗布部分がやや目立つ。

× : 塗布部分が目立つ。

#### 【0080】〔実施例1〕以下の本発明例(1)~

50 (8)、比較例(1)~(3)の黒色鋼板についての試験結果を表4に示す。

## ・本発明例 (1)

電気 Zn めっき鋼板 (付着量  $20 \text{ g/m}^2$ ) の表面に塗布型クロメート皮膜  $50 \text{ mg/m}^2$  を形成し、このクロメート皮膜上に、下記の化学構造の錯化合物 (1-1) および (1-2) を混合した黒色付与剤を基体樹脂 100 重量部に対して下記割合に配合した組成からなる膜厚  $1.5 \mu\text{m}$  の黒色皮膜を形成させた。

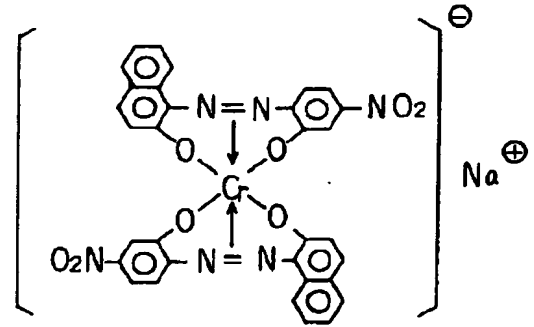
基体樹脂： 表 1 の No. 1

錯化合物 (1-1)： 69 重量部

錯化合物 (1-2)： 11 重量部

錯化合物 (1-1)

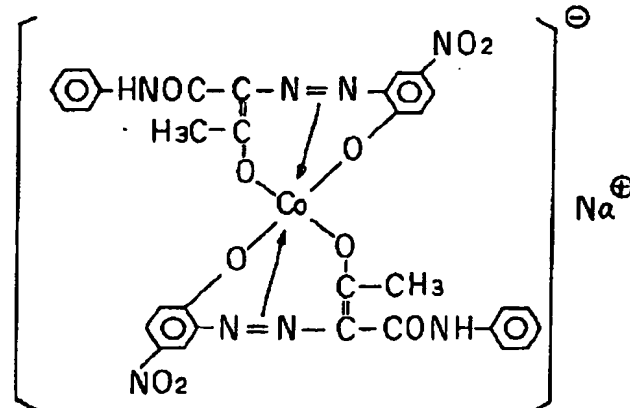
【化 9 1】



10

錯化合物 (1-2)

【化 9 2】



## 【0081】・本発明例 (2)

電気 Zn めっき鋼板 (付着量  $20 \text{ g/m}^2$ ) の表面に塗布型クロメート皮膜  $10 \text{ mg/m}^2$  を形成し、このクロメート皮膜上に、下記の化学構造の錯化合物 (2-1) ~ (2-5) を混合した黒色付与剤を、基体樹脂 100 重量部に対して下記割合に配合した組成からなる膜厚  $0.4 \mu\text{m}$  の黒色皮膜を形成させた。

基体樹脂： 表 1 の No. 2

錯化合物 (2-1)： 12.4 重量部

錯化合物 (2-2)： 2.5 重量部

錯化合物 (2-3)： 7.8 重量部

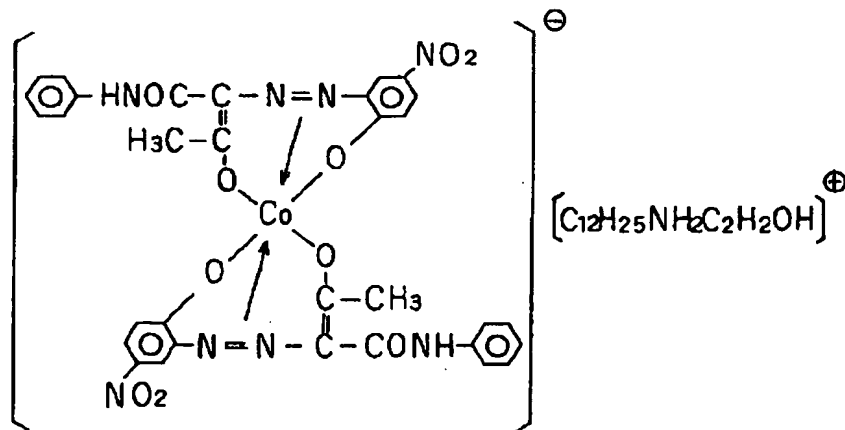
錯化合物 (2-4)： 62.3 重量部

錯化合物 (2-5)： 15.0 重量部

30

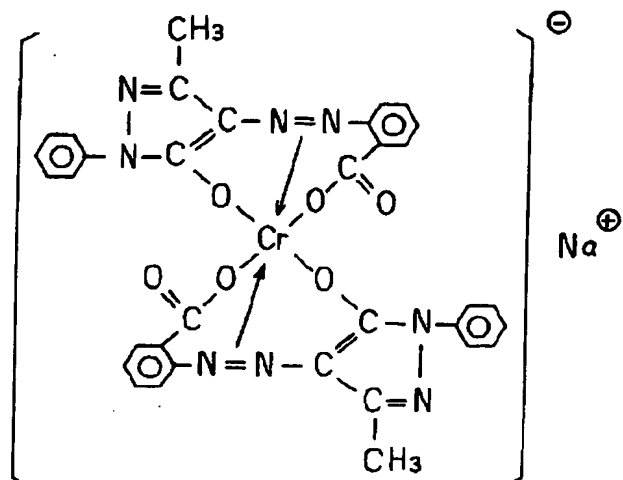
錯化合物 (2-1)

【化 9 3】



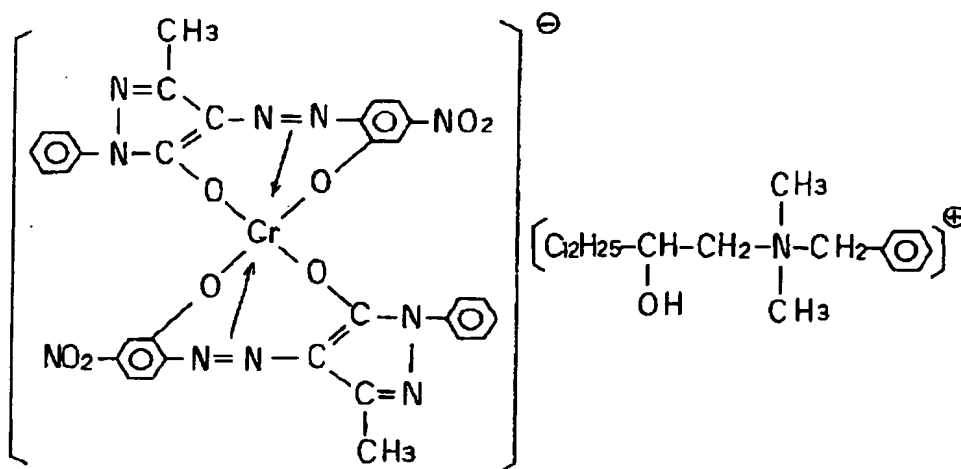
錯化合物 (2-2)

【化 9 4】



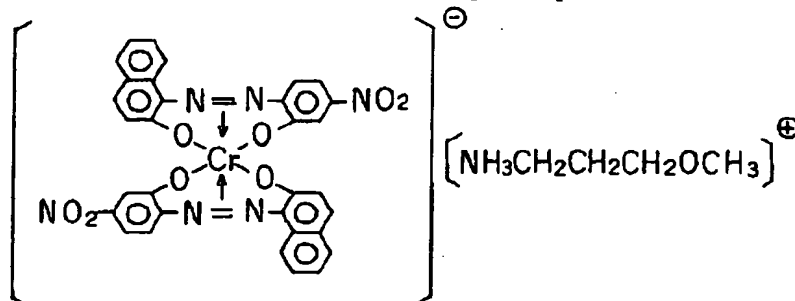
錯化合物 (2-3)  
【化 9 5】

10



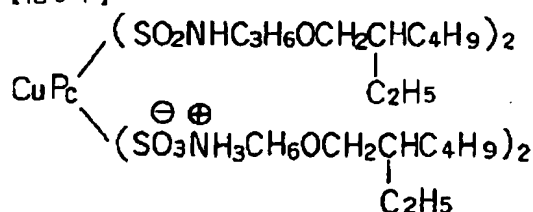
錯化合物 (2-4)

【化 9 6】



錯化合物 (2-5)

【化 9 7】



【0082】・本発明例 (3)

Zn-Ni合金電気めっき鋼板 (付着量 20 g/m<sup>2</sup>、  
Ni含有量 12 wt %) の表面に塗布型クロメート皮膜

40 70 mg/m<sup>2</sup>を形成し、このクロメート皮膜上に、下  
記の化学構造の錯化合物 (3-1) ~ (3-3) を混合  
した黒色付与剤と固形潤滑剤とを、基体樹脂 100 重量  
部に対して、それぞれ下記割合に配合した組成からなる  
膜厚 2.0 μm の黒色皮膜を形成させた。

基体樹脂： 表 1 の No. 1

錯化合物 (3-1)： 43.8 重量部

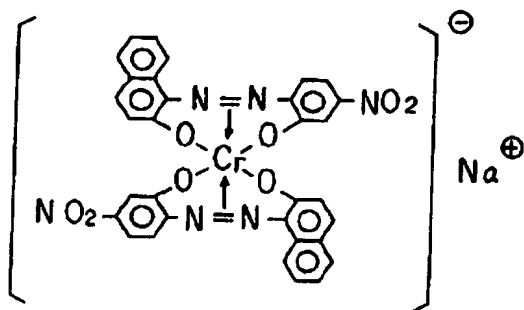
錯化合物 (3-2)： 22.8 重量部

錯化合物 (3-3)： 3.4 重量部

固形潤滑剤： 表 2 の No. 1 を 20 重量部

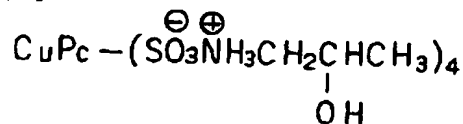
50 錯化合物 (3-1)

【化98】



錯化合物 (3-2)

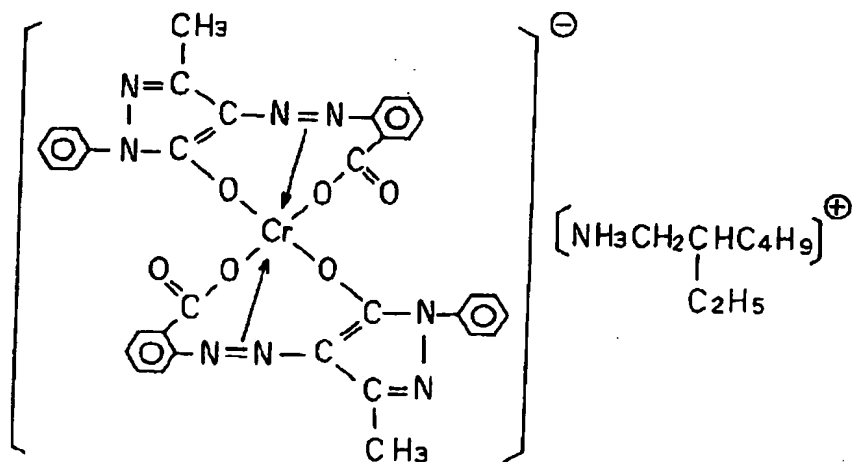
【化99】



錯化合物 (3-3)

【化100】

10



【0083】・本発明例(4)

電気Znめっき鋼板(付着量 $20\text{ g/m}^2$ )の表面に電解型クロメート皮膜 $30\text{ mg/m}^2$ を形成し、このクロメート皮膜上に、下記の化学構造の錯化合物(4-1)および(4-2)を混合した黒色付与剤と固形潤滑剤とを、基体樹脂100重量部に対して、それぞれ下記割合に配合した組成からなる膜厚 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ の黒色皮膜を形成させた。

基体樹脂：表1のNo. 1

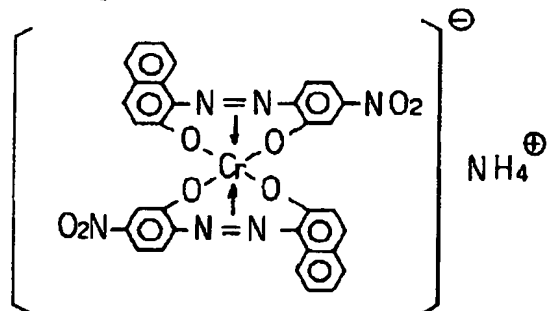
錯化合物(4-1)：68重量部

錯化合物(4-2)：12重量部

固形潤滑剤：表2のNo. 2を20重量部

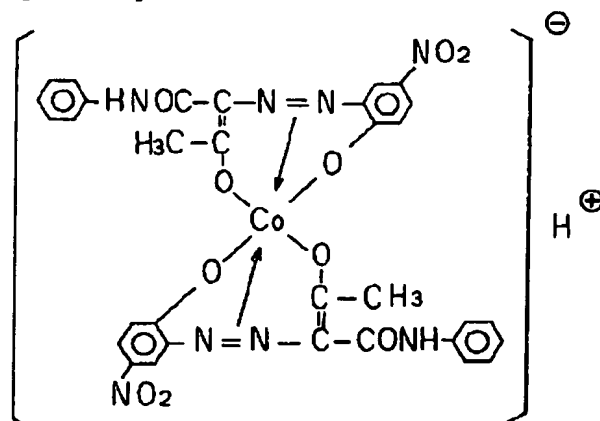
錯化合物(4-1)

【化101】



錯化合物 (4-2)

【化102】



40 【0084】・本発明例(5)

Zn-Ni合金電気めっき鋼板(付着量 $20\text{ g/m}^2$ 、Ni含有量12wt%)の表面に塗布型クロメート皮膜 $5\text{ mg/m}^2$ を形成し、このクロメート皮膜上に、下記の化学構造の錯化合物(5-1)および(5-2)を混合した黒色付与剤と粒子状防錆顔料とを、基体樹脂100重量部に対して、それぞれ下記割合に配合した組成からなる膜厚 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ の黒色皮膜を形成させた。

基体樹脂：表1のNo. 1

錯化合物(5-1)：45重量部

50 錯化合物(5-2)：15重量部

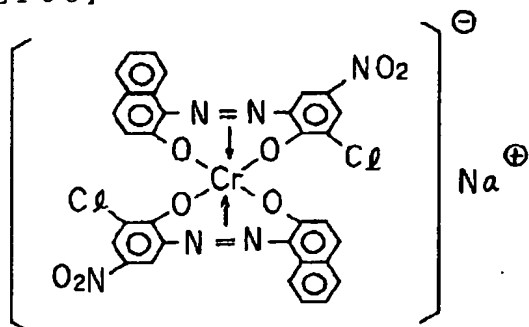
粒子状防錆顔料： 表 3 の N o . 1 を 2 0 重量部

錯化合物 ( 5 - 2 )

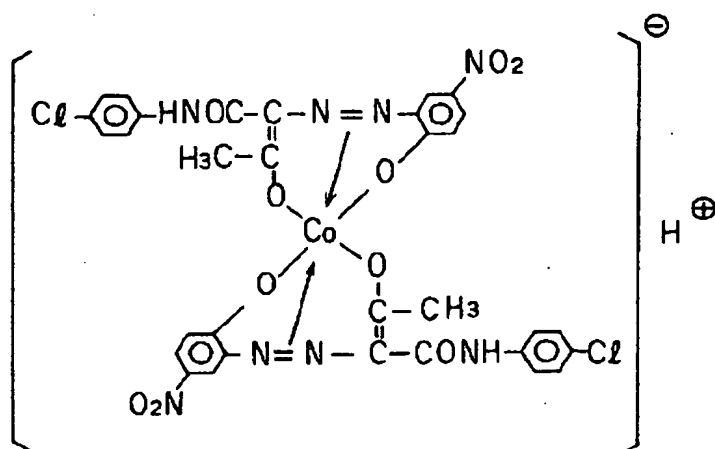
錯化合物 ( 5 - 1 )

【化 1 0 4】

【化 1 0 3】



10



【0085】・本発明例 ( 6 )

電気 Znめっき鋼板 (付着量  $20 \text{ g/m}^2$ ) の表面に塗布型クロメート皮膜  $50 \text{ mg/m}^2$  を形成し、このクロメート皮膜上に、下記の化学構造の錯化合物 ( 6 - 1 ) ~ ( 6 - 3 ) を混合した黒色付与剤と、固形潤滑剤と粒子状防錆顔料とを、基体樹脂 100 重量部に対して、それぞれ下記割合に配合した組成からなる膜厚  $1.5 \mu\text{m}$  の黒色皮膜を形成させた。

基体樹脂： 表 1 の N o . 1

錯化合物 ( 6 - 1 ) : 42 重量部

錯化合物 ( 6 - 2 ) : 12 重量部

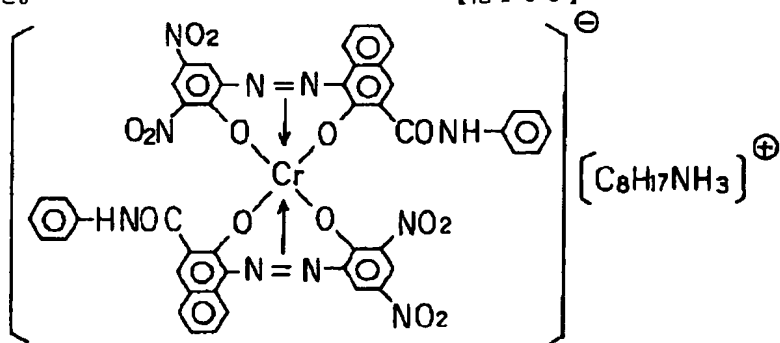
錯化合物 ( 6 - 3 ) : 12 重量部

固形潤滑剤： 表 2 の N o . 1 を 15 重量部

粒子状防錆顔料： 表 3 の N o . 2 を 15 重量部

錯化合物 ( 6 - 1 )

【化 1 0 5】



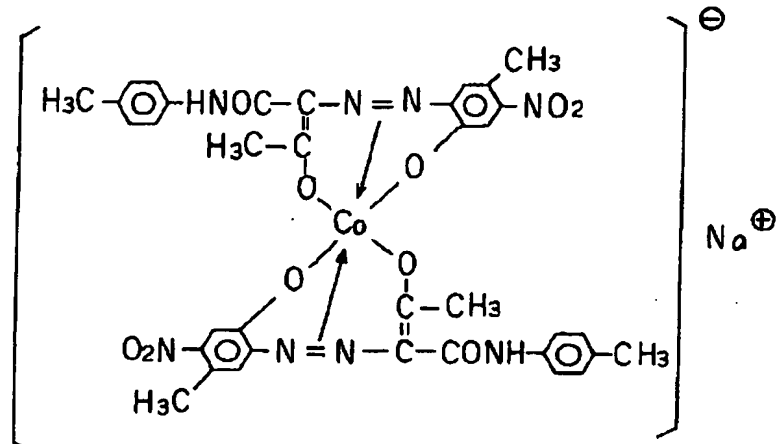
錯化合物 ( 6 - 2 )

【化 1 0 6】



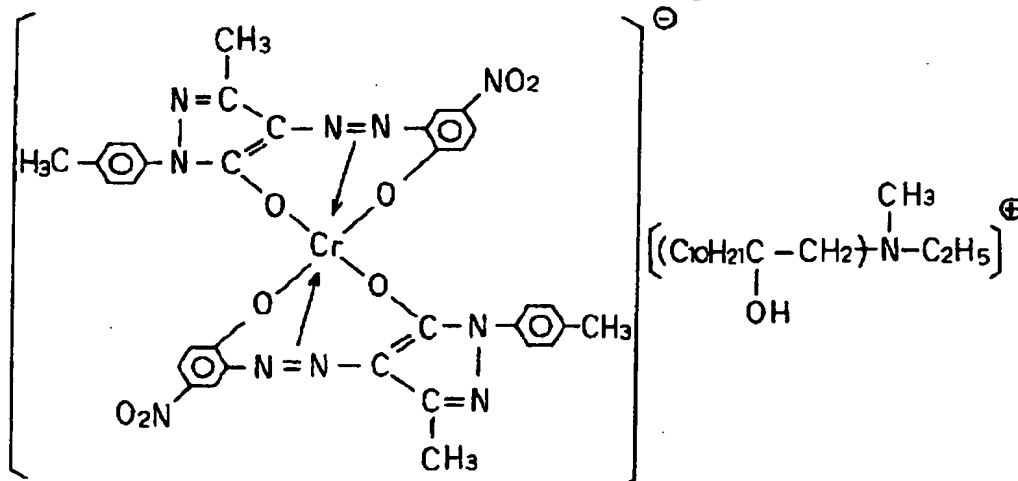
45

46



錯化合物 (6-3)

【化 1 0 7】



## 【0086】・本発明例 (7)

Zn-SiO<sub>2</sub>分散めっき鋼板 (付着量 30 g/m<sup>2</sup>、SiO<sub>2</sub>含有量 5 wt %) の表面に塗布型クロメート皮膜 50 mg/m<sup>2</sup>を形成し、このクロメート皮膜上に、下記の化学構造の錯化合物 (7-1) および (7-2) を混合した黒色付与剤と、固形潤滑剤と粒子状防錆顔料とを、基体樹脂 100 重量部に対して、それぞれ下記割合に配合した組成からなる膜厚 1.5 μm の黒色皮膜を形

成させた。

基体樹脂： 表 1 の No. 1

錯化合物 (7-1)： 56 重量部

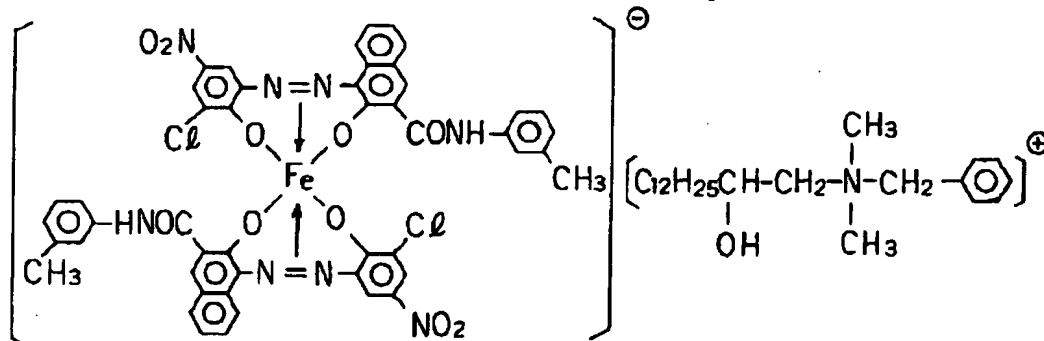
錯化合物 (7-2)： 16 重量部

固形潤滑剤： 表 2 の No. 1 を 20 重量部

粒子状防錆顔料： 表 3 の No. 3 を 20 重量部

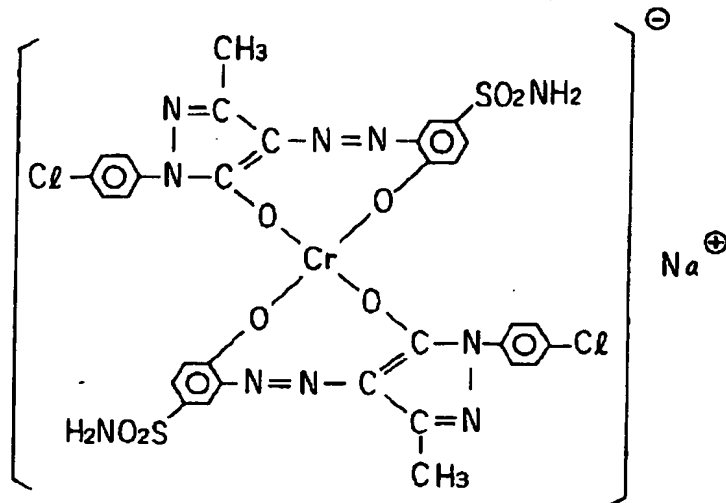
錯化合物 (7-1)

【化 1 0 8】



錯化合物 (7-2)

【化 1 0 9】



## 【0087】・本発明例(8)

電気Znめっき鋼板(付着量 $20\text{ g/m}^2$ )の表面に塗布型クロメート皮膜 $50\text{ mg/m}^2$ を形成し、このクロメート皮膜上に、下記の化学構造の錯化合物(8-1)および(8-2)を混合した黒色付与剤と、固形潤滑剤と粒子状防錆顔料とを、基体樹脂100重量部に対して、それぞれ下記割合に配合した組成からなる膜厚1.5 $\mu\text{m}$ の黒色皮膜を形成させた。

基体樹脂：表1のNo. 3

錯化合物(8-1)：68重量部

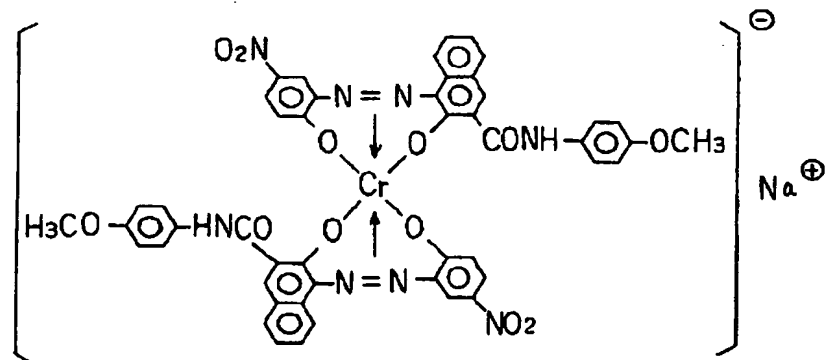
錯化合物(8-2)：12重量部

20 固形潤滑剤：表2のNo. 2を10重量部

粒子状防錆顔料：表3のNo. 2を10重量部

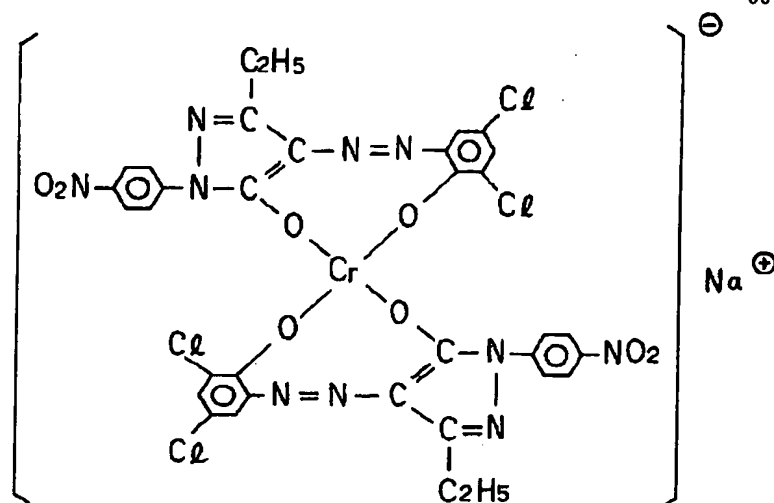
錯化合物(8-1)

【化 1 1 0】



錯化合物 (8-2)

【化 1 1 1】



## 【0088】・比較例(1)

電気Znめっき鋼板(付着量 $20\text{ g/m}^2$ )の表面に塗布型クロメート皮膜 $50\text{ mg/m}^2$ を形成し、このクロメート皮膜上に、上述した本発明例(1)で用いた錯化合物(1-1)および(1-2)を混合した黒色付与剤を基体樹脂100重量部に対して、下記割合に配合した組成からなる膜厚 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の黒色皮膜を形成させた。

基体樹脂：表1のNo. 1

錯化合物(1-1)：69重量部

錯化合物(1-2)：11重量部

## 【0089】・比較例(2)

電気Znめっき鋼板(付着量 $20\text{ g/m}^2$ )の表面に塗布型クロメート皮膜 $50\text{ mg/m}^2$ を形成し、このクロメート皮膜上に、上述した本発明例(1)で用いた錯化合物(1-1)および(1-2)を混合した黒色付与剤を基体樹脂100重量部に対して、下記割合に配合した組成からなる膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ の黒色皮膜を形成させた。

基体樹脂：表1のNo. 1

錯化合物(1-1)：69重量部

錯化合物(1-2)：11重量部

## 【0090】・比較例(3)

本発明例(1)に対する耐食性の比較例として、原板およびクロメート皮膜条件が本発明例(1)と同一の鋼板の表面に、錯化合物を含まないクリアー皮膜(表1のNo. 1)を塗布した(焼付温度 $200^\circ\text{C}$ 、焼付後の膜厚 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ )。表4によれば、この比較例(3)は本発明例(1)と比較して耐食性がやや劣っており、このことから本発明で用いた錯化合物が耐食性に寄与していることが判る。

【0091】〔実施例2〕実施例1の本発明例(1)で用いた黒色付与剤を用い、表5～表7に示すように異なる黒色皮膜組成(黒色付与剤濃度)と膜厚の本発明材について、黒色度、溶接性、加工性、密着性、耐食性および耐光堅牢性を調べた。その結果を表9～表11に示す。また、比較材として表8に示すような各鋼板につ

ても黒色度及び溶接性の測定・試験を行った。その結果を表12に示す。

【0092】〔実施例3〕実施例1の本発明例(1)で用いた黒色付与剤を用い、表13および表14に示すような異なる組成の黒色皮膜を有する本発明材について、黒色度、溶接性、加工性、耐食性および耐光堅牢性を調べた。その結果を表16および表17に示す。また、比較材として、表15に示すような各鋼板についても同様の測定・試験を行った。その結果を表18に示す。

【0093】〔実施例4〕予め表面に脱脂処理したZn-12%Ni合金めっき鋼板の表面に、連続ロールコーター設備によりクロム付着量 $50\text{ mg/m}^2$ の塗布型のクロメート皮膜を形成させ、さらに実施例(1)と同じ黒色皮膜組成物を連続ロールコーター設備により塗布し、 $200^\circ\text{C}$ で熱硬化させて $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの黒色皮膜を有する本発明材を作成した。また、比較材として表面を脱脂処理したZn-12%Ni合金めっき鋼板を5重量%、 $25^\circ\text{C}$ の硝酸水溶液(以下、黒色化処理浴という)中で5秒間浸漬反応させ、その後、水洗・乾燥することにより、黒色皮膜を形成させた。比較例では、処理液1l当たり約 $0.03\text{ m}^2$ のZn-Niめっき鋼板を黒色化した時点で、次第に鋼板の黒色度が低下し、約 $0.04\text{ m}^2$ 処理した時点で黒色度L値が20を上回り、その後、急激にL値の増加が認められた。一方、本発明材の場合には、作成した黒色皮膜組成物が供給できる限り連続処理が可能であった。

【0094】それぞれの供試材を作成後、本発明材の皮膜形成に用いた黒色皮膜組成物液の残渣の一部をロールコーターのトレーから採取し、また、比較材黒色化処理に用いた硝酸水溶液の一部を採取し、それぞれの液の亜鉛量を原子吸光法(日立製作所製 Z-8100)により測定し、めっき皮膜からの亜鉛の溶出量を調べた。その結果、本発明材の皮膜形成に用いた液では亜鉛の量はトレース以下であったが、比較材の処理に用いた液からは処理面積 $1\text{ m}^2$ 当たり約 $5\text{ g}$ のZn-12%Niめっき

の溶出に相当する亜鉛が検出された。

【0095】次に、上記本発明材および比較材について、前記と同じ方法（塩水噴霧試験）によって耐食性試験を行った。この結果、本発明材は平板部で480時間後も白錆は全く発生しなかったが、比較材は1～2時間程度で全面白錆となった。比較材について、黒色化処理後、クロム付着量 $50\text{mg}/\text{m}^2$ の塗布型クロメート皮膜を形成させ、さらに表1 No. 1のクリアー樹脂皮膜を $1.5\mu\text{m}$ の厚さに形成させて、再度耐食性試験を行ったところ、塩水噴霧240時間で白錆が5%程度となり、クロメート皮膜および樹脂皮膜を形成させない比較材よりも耐食性の向上が認められた。しかし本発明によ

表 1

No.	基 体 樹 脂	
1	アミン変性エポキシ樹脂	特開昭64-8033号 第3表No.2に記載の樹脂
2	フッ素樹脂	東亜ペイント(株)製 ニューガーマット#3000

No. 1, 2 : 有機溶剤可溶性熱硬化性樹脂

【0097】

【表2】

る黒色鋼板の場合、「めっき鋼板→クロメート皮膜形成→黒色皮膜形成」という処理工程であるのに対し、上記比較材の場合、家電用に十分な耐食性の黒色鋼板を製造するためには、「Zn-Ni合金めっき鋼板→反応型黒色化処理→（水洗・乾燥）→クロメート皮膜形成→クリアー樹脂皮膜形成」を必要とし、両者の工程を比較すると、本発明では反応型黒色化処理工程およびその直後の水洗・乾燥工程が全く不要であるため、処理工程の上でも本発明材は極めて有利である。

10 【0096】

【表1】

【0098】

【表3】

53

No	固 形 潤 滑 剤
1	ポリエチレンワックス (三洋化成(株)製 サンワックス151-P)
2	ポリ4フッ化エチレン粉末 (ヘキストジャパン(株)製 ホスタフロンTF9202)

表 2

10

20

30

表 3

No	粒 子 状 防 錆 顔 料
1	クロム酸バリウム (菊池色素工業社製)
2	クロム酸ストロンチウム (菊池色素工業社製)
3	超微粒子シリカ (日本アエロジル社製 R811)

【0099】

【表4】

表 4〔実施例 1〕

No.	黒色性 (色調)			目視外観	溶接性	加工性	密着性	耐 食 性		耐光堅牢性	耐指紋性
	L 値	a 値	b 値					平面部	加工部		
本発明例 1	15	0.5	-1.0	良 好	◎	○	◎	◎	○	◎	◎
本発明例 2	22	-1.0	0.5	良 好	◎	○	◎	○	△	◎	◎
本発明例 3	16	+2.0	-2.0	良 好	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
本発明例 4	11	+0.5	-1.0	良 好	○	◎	◎	◎	○	◎	◎
本発明例 5	15	+0.5	-1.5	良 好	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
本発明例 6	17	0	-1.0	良 好	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
本発明例 7	15	+0.5	-1.0	良 好	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
本発明例 8	17	-2.0	-2.5	良 好	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例 1	35	-	-	ムラ	◎	-	-	-	-	-	-
比較例 2	10	-	-	良 好	×	-	-	-	-	-	-
比較例 3	65	-	-	白 色	◎	-	-	◎	△	-	-

表 5 【実施例 2】

No.	原 板		クロメート皮膜		黒 色 皮 膜						焼 付 温 度 (℃)	
	種 類	めつき 付着量 (g/m <sup>2</sup> )	種 類	クロム 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	基 体 樹 脂 #1	黒色付与 剤の添加 割合(部) #2	添加剤 1		添加剤 2			皮 膜 厚 (μ)
							種 類 #3	添加 割合 (部) #4	種 類 #5	添加 割合 (部) #6		
1	電気Zn めつき	20	塗布型	50	1	4	—	—	—	—	2.6	140
2	"	"	"	"	"	8	—	—	—	—	1.2	"
3	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	2.7	"
4	"	"	"	"	"	10	—	—	—	—	1.0	"
5	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	1.9	"
6	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	2.5	"
7	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	3.0	"
8	"	"	"	"	"	20	—	—	—	—	0.6	"
9	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	1.1	"
10	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	1.5	"
11	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	2.5	"
12	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	3.0	"

本 発 明 例

【0101】

【表6】

表 6 [実施例 2]

No.	原 板		クロメート皮膜		黒 色 皮 膜								
	種 類	めつき 付着量 (g/m <sup>2</sup> )	種 類	クロム 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	基 体 樹 脂 *1	黒色付与 剤の添加 割合(部) *2	添加剤 1		添加剤 2		皮 膜 厚 (μ)	焼 付 温 度 (°C)	
							種 類 *3	添加 割合 (部) *4	種 類 *5	添加 割合 (部) *6			
本 発 明 例	13	電気Zn めつき	20	塗布型	50	1	40	—	—	—	—	0.4	140
	14	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	0.9	"
	15	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	1.5	"
	16	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	2.5	"
	17	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	3.0	"
	18	"	"	"	"	"	80	—	—	—	—	0.3	"
	19	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	0.8	"
	20	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	1.5	"
	21	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	2.5	"
	22	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	3.0	"



表 7 [実施例 2]

No.	原 板		クロメート皮膜		黒 色 皮 膜							焼 付 温 度 (℃)
	種 類	めつき 付着量 (g/m <sup>2</sup> )	種 類	クロム 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	基 体 樹 脂 *1	黒色付与 剤の添加 割合(部) *2	添加剤 1		添加剤 2		皮 膜 厚 (μ)	
							種 類 *3	添加 割合 (部) *4	種 類 *5	添加 割合 (部) *6		
23	電気Zn めつき	20	塗布型	50	1	120	—	—	—	—	0.3	140
24	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	0.8	"
25	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	1.5	"
26	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	2.5	"
27	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	3.0	"
28	"	"	"	"	"	200	—	—	—	—	0.3	"
29	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	0.7	"
30	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	1.5	"
31	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	2.5	"
32	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	3.0	"
本 発 明 例												

【0103】

【表8】

表 8 [実施例 2]

No.	原 板		クロメート皮膜		黒 色 皮 膜							
	種 類	めつき 付着量 (g/m <sup>2</sup> )	種 類	クロム 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	基 体 樹 脂 *1	黒色付与 剤の添加 割合(部) *2	添加剤 1		添加剤 2		皮 膜 厚 (μ)	焼 付 温 度 (℃)
							種 類	添加 割合 (部) *4	種 類	添加 割合 (部) *6		
1	電気Zn めつき	20	塗布型	50	1	80	—	—	—	—	0.2	140
2	"	"	"	"	"	200	—	—	—	—	0.2	"
3	"	"	"	"	"	80	—	—	—	—	3.5	"
比 較 例												

63

(33)

特開平 5 - 1 9 2 6 3 8

64

【0104】  
【表9】

10

20

30

表 9 【実施例 2】

No.	黒色度 (L 値)	溶接性	加工性	密着性	耐食性		耐光堅牢性
					平板部	加工部	
本 発 明 例	1	+○ (20)	○	○	◎	○	◎
	2	+○ (20)	◎	○	◎	○	◎
	3	◎ (15)	○	○	◎	○	◎
	4	+○ (20)	◎	○	◎	○	◎
	5	◎ (15)	◎	○	◎	○	◎
	6	◎ (15)	◎	○	◎	○	◎
	7	◎ (15)	○	○	◎	○	◎
	8	+○ (20)	◎	○	◎	-○	◎
	9	◎ (15)	◎	○	◎	○	◎
	10	◎ (14)	◎	○	◎	○	◎
	11	◎ (14)	◎	○	◎	○	◎
	12	◎ (14)	○	○	◎	○	◎

【0105】

【表10】

表 10 【実施例 2】

No.	黒色度 (L 値)	溶接性	加工性	密着性	耐食性		耐光堅牢性
					平板部	加工部	
本 発 明 例	13	+○ (20)	◎	○	○	△	◎
	14	◎ (15)	◎	○	+○	-○	◎
	15	◎ (14)	◎	○	◎	○	◎
	16	◎ (13)	◎	○	◎	○	◎
	17	◎ (13)	○	○	◎	○	◎
	18	+○ (20)	◎	○	○	△	◎
	19	◎ (15)	◎	○	+○	-○	◎
	20	◎ (13)	◎	○	◎	○	◎
	21	◎ (13)	◎	○	◎	○	◎
	22	◎ (13)	○	○	◎	○	◎

【0106】

【表11】

67  
表 1 1 【実施例 2】

No.		黒色度 (L 値)	溶接性	加工性	密着性	耐食性		耐光堅牢性
						平板部	加工部	
本 発 明 例	23	+○ (20)	◎	○	◎	○	△	◎
	24	◎ (15)	◎	○	◎	+○	-○	◎
	25	◎ (13)	◎	○	◎	◎	○	◎
	26	◎ (13)	◎	○	◎	◎	○	◎
	27	◎ (13)	○	○	◎	◎	○	◎
	28	+○ (20)	◎	-○	◎	○	△	◎
	29	◎ (15)	◎	-○	◎	+○	-○	◎
	30	◎ (13)	◎	-○	◎	◎	○	◎
	31	◎ (13)	◎	-○	◎	◎	○	◎
	32	◎ (13)	○	-○	◎	◎	○	◎

【0107】

【表12】

表 1 2 【実施例 2】

No.		黒色度 (L 値)	溶接性
比 較 例	1	× (26)	○
	2	× (26)	◎
	3	◎ (13)	◎

【0108】

【表13】

69

70

表 13 [実施例3]

No.	原 板		クロメート皮膜		黒 色 皮 膜							
	種 類	めっき 付着量 (g/m <sup>2</sup> )	種 類	クロム 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	基 体 樹 脂 *1	黒色付与 剤の添加 割合(部) *2	添加剤 1		添加剤 2		皮 膜 厚 (μ)	焼 付 温 度 (℃)
							種 類	添加 割合 (部) *4	種 類	添加 割合 (部) *6		
1	電気Zn めっき	20	塗布型	50	1	70	1	1	—	—	1.5	140
2	"	"	"	"	"	"	"	3	—	—	"	"
3	"	"	"	"	"	"	"	20	—	—	"	"
4	"	"	"	"	"	100	"	60	—	—	"	"
5	"	"	"	"	"	120	"	100	—	—	"	"
6	"	"	"	"	"	70	—	—	1	1	"	"
7	"	"	"	"	"	"	—	—	"	3	"	"
8	"	"	"	"	"	100	—	—	—	60	"	"
9	"	"	"	"	"	120	—	—	—	100	"	"
本 発 明 例												

【0109】

【表14】

表 14 【実施例3】

No.	原 板		クロメート皮膜		黒 色 皮 膜							
	種 類	めつき 付着量 (g/m <sup>2</sup> )	種 類	クロム 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	基 体 樹 脂 *1	黒色付与 剤の添加 割合(部) *2	添加剤 1		添加剤 2		皮 膜 厚 (μ)	焼 付 温 度 (°C)
							種 類	添加 割合 (部) *4	種 類	添加 割合 (部) *6		
10	電気Zn めつき	20	塗布型	50	1	70	—	—	2	20	1.5	140
11	"	"	"	"	"	"	1	20	1	1	"	"
12	"	"	"	"	"	"	"	"	"	3	"	"
13	"	"	"	"	"	"	"	"	"	20	"	"
14	"	"	"	"	"	150	"	"	"	60	"	"
15	"	"	"	"	"	"	"	"	"	100	"	"
16	"	"	"	"	"	"	"	1	"	20	"	"
17	"	"	"	"	"	"	"	3	"	"	"	"
18	"	"	"	"	"	"	"	60	"	"	"	"
19	"	"	"	"	"	"	"	100	"	"	"	"
本 発 明 例												

【0110】

【表15】

表 15 (実施例 3)

No.	原 板		クロメート皮膜		黒 色 皮 膜							焼 付 温 度 (℃)				
	種 類	めっき 付着量 (g/m <sup>2</sup> )	種 類	クロム 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	基 体 樹 脂 *1	黒色付与 剤の添加 割合(部) *2	添加剤 1		添加剤 2		皮 膜 厚 (μ)					
							種 類	添加 割合 (部) *3	種 類	添加 割合 (部) *4			種 類	添加 割合 (部) *5	種 類	添加 割合 (部) *6
1	電気Zn めっき	20	塗布型	50	1	70	1	150	—	—	1.5	140				
2	"	"	"	"	"	"	—	—	1	150	"	"				
3	"	"	"	"	"	"	1	40	"	110	"	"				
4	"	"	"	"	"	"	"	110	"	40	"	"				
比 較 例																

73

(38)

特開平 5 - 1 9 2 6 3 8

74

[0111]  
【表 16】

10

20

30

75  
表 16 【実施例 3】

No.	黒色度 (L 値)	溶接性	加工性	密着性	耐食性		耐光堅牢性
					平板部	加工部	
本 発 明 例	1	◎ (13)	◎	+○	◎	○	◎
	2	◎ (13)	◎	◎	◎	○	◎
	3	◎ (14)	◎	◎	◎	○	◎
	4	◎ (15)	◎	◎	◎	○	◎
	5	○ (20)	◎	+○	+○	○	◎
	6	◎ (13)	◎	○	◎	+○	◎
	7	◎ (13)	◎	○	◎	◎	◎
	8	◎ (15)	◎	○	◎	◎	◎
	9	○ (20)	◎	-○	◎	◎	◎

【0112】

【表17】

表 17 【実施例 3】

No.	黒色度 (L 値)	溶接性	加工性	密着性	耐食性		耐光堅牢性
					平板部	加工部	
本 発 明 例	10	◎ (14)	○	◎	◎	◎	◎
	11	◎ (14)	+○	◎	◎	+○	◎
	12	◎ (14)	◎	◎	◎	◎	◎
	13	◎ (15)	◎	◎	◎	◎	◎
	14	○ (18)	+○	○	◎	◎	◎
	15	○ (20)	+○	○	◎	◎	◎
	16	◎ (13)	+○	◎	◎	+○	◎
	17	◎ (13)	◎	◎	◎	◎	◎
	18	○ (18)	+○	○	◎	◎	◎
	19	○ (20)	+○	○	◎	○	◎

【0113】

【表18】

表 18 【実施例 3】

No.	黒色度 (L 値)	溶接性	加工性	密着性	耐食性		耐光堅牢性
					平板部	加工部	
比 較 例	1	× (26)	◎	-○	△	◎	◎
	2	× (26)	◎	△	△	◎	◎
	3	× (26)	◎	△	△	◎	◎
	4	× (26)	◎	△	△	◎	◎

【0114】なお、表5～表8、表13～表15において\*1～\*6が付された各項目の数値は以下のような内容を示すものである。

\*1： 表1に記載の樹脂No.

\*2： 基体樹脂100重量部に対する黒色付与剤の重

量部

\*3： 表2に記載の固形潤滑剤No.

\*4： 基体樹脂100重量部に対する固形潤滑剤の重量部

\*5： 表3に記載の粒子状防錆顔料No.



\*6: 基体樹脂100重量部に対する粒子状防錆顔料の重量部

【0115】

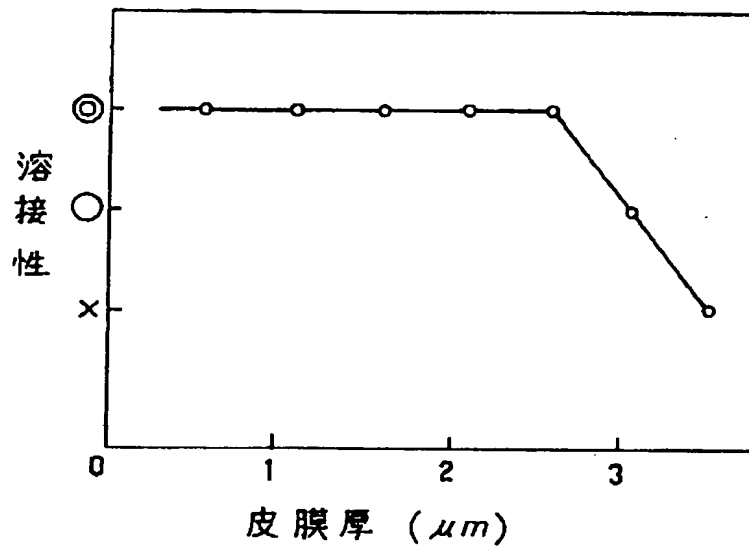
【発明の効果】以上述べたように本発明の黒色鋼板は、優れた黒色度および色調を有するとともに、黒色皮膜が従来の塗装鋼板よりも薄膜（ $\sim 3\mu\text{m}$ ）のため溶接が可能であり、しかも用途に応じて色調を任意に調整することができる。また、この黒色鋼板は、黒色度、溶接性の他に、黒色皮膜の密着性、加工性、耐食性、耐光堅牢性においても優れているとともに、耐指紋性にも優れている。さらに、既存ロールコーター設備等による塗布およ

び焼付で製造することができるため、反応及び陽極酸化処理による黒色鋼板と比較して、めっきの溶出による浴劣化の問題がなく、このため生産性を大きく向上させることができる。このように本発明の黒色鋼板は諸性能、生産性の両面で極めて優れた黒色鋼板であり、家電用事務機器やOA機器の外板をはじめとする種々の用途に好適な鋼板である。

【図面の簡単な説明】

【図1】黒色皮膜厚さと溶接性との関係を示したものである。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C23C 22/24

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

(72)発明者 渡辺 豊文

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

(72)発明者 林 良二

東京都港区虎ノ門一丁目4番2号 保土谷化学工業株式会社内